Chimica Generale

1 Teoria atomica e leggi quantitative

L'Universo è composto di materia ed energia, due aspetti della medesima entità visto che, come dimostrò Einstein, esse possono convertirsi l'una nell'altra secondo la relazione $E = mc^2$.
La chimica è la scienza che studia le caratteristiche, la struttura e le trasformazioni della materia e gli scambi energetici connessi a tali trasformazioni.

Oggi noi possediamo un modello sufficientemente dettagliato per descrivere la struttura della materia, il modello atomico. Parlare di atomi è attualmente quasi un fatto scontato, ma il modello atomico si affermò con difficoltà, nonostante sia stato proposto per la prima volta più di duemila anni fa.

1.1 La struttura della materia: atomi ed elementi

Le prime ipotesi sulla struttura e sulla natura della materia vennero infatti avanzate, agli albori del pensiero occidentale, in Grecia. A tal proposito possiamo individuare, in estrema sintesi, due problemi fondamentali intorno ai quali si sviluppò il dibattito filosofico su questo tema:

A) *continuità/discontinuità della materia: l'atomo*
Da una parte **Aristotele** che ipotizza l'esistenza di una materia continua, divisibile indefinitamente in frammenti sempre più piccoli e quindi irriducibile ad unità elementari.
due correnti di pensiero che interpretavano la materia in modi diametralmente opposti.
Dall'altra **Democrito di Abdera** (IV sec a.C.), anche se il primo ad avere parlato di atomi fu Leucippo, che ritiene invece la materia discontinua e sostiene pertanto l'esistenza di particelle minuscole, chiamate atomi[1], invisibili, incorruttibili ed eterne.
Le idee di Democrito sopravvissero nei secoli. Furono divulgate da Epicuro di Samo (III sec. a.C.) e, nel mondo latino, da Tito Lucrezio Caro (95-55 a.C.) nel "De Rerum Natura".

B) *complessità/semplicità della materia: l'elemento*
La ricerca dell'αρχηε, del 'principio primo', dal quale discendeva tutta la molteplicità dell'essere, rappresentò forse l'elemento peculiare della prima speculazione greca intorno al mondo. Il problema di poter ricondurre l'enorme varietà di sostanze conosciute alla combinazione di poche sostanze semplici significava fondamentalmente razionalizzare il mondo e quindi "spiegare" i fenomeni complessi riconducendoli e riducendoli alla loro composizione elementare.
A parte i primi tentativi effettuati in tal senso dai primi 'Fisiologi' presocratici, come **Talete** (624-546 a.C.) che individuò nell'acqua il principio primo o **Anassimene** (586-528 a.C.) che lo identificò nell'aria, l'ipotesi che ebbe la maggior fortuna durante tutto il medioevo, grazie all'autorevole consenso di Aristotele, fu senza dubbio quella di **Empedocle** (490-430 a.C.). Secondo tale ipotesi tutta la materia era composta da quattro sostanze fondamentali ed elementari: l'aria, l'acqua, la terra e il fuoco.

Il concetto di atomo e di elemento sono fondamentali in chimica. Le prime definizioni moderne si devono a Boyle e a Newton.

Per R.**Boyle** (1627-1691) gli elementi sono *"corpi primitivi, semplici, incontaminati, che, non essendo costituiti da altri corpi o di loro mescolanze, sono ingredienti di cui i corpi misti sono costituiti e nei quali questi possono essere in definitiva risolti"*.

---

[1]dal greco ατομος, indivisibile.

Mentre **Newton** immaginò gli atomi come minuscole sfere, dominate solo da forze attrattive e repulsive.
In Opticks così scrive: "*In principio Dio creò la materia in particelle mobili, impenetrabili, dure, massicce, solide....*"
Oggi la nostra idea di atomo è notevolmente cambiata rispetto al modello newtoniano, ciononostante vi sono ambiti della chimica e della fisica moderna (teoria cinetica dei gas, ad esempio) in cui tale modello risulta essere ancora perfettamente adeguato ed in grado di giustificare alcuni comportamenti della materia.

La chimica moderna, che nasce tra la fine del '700 e l'inizio dell'800, giunge ad unificare il concetto di atomo e di elemento. Tale unificazione si produce con la formulazione da parte di **Dalton** della **Teoria atomica**, che possiamo così sintetizzare

- La materia è composta di atomi indivisibili ed inalterabili;
- Esistono atomi con caratteristiche differenti. Tutti gli atomi di uno stesso tipo costituiscono le sostanze semplici o **elementi**;
- Le trasformazioni chimiche si producono per unione o separazione di atomi secondo rapporti rigorosamente determinati e caratteristici per ogni sostanza chimica.

La teoria atomica è stata in seguito sostanzialmente confermata ed è a tutt'oggi uno dei paradigmi della chimica. In natura esistono 90 tipi di atomi che individuano altrettanti elementi chimici (gli elementi fino all'Uranio sono 92, ma il 43^mo^ (Tc Tecnezio) ed il 61^mo^ (Pm Promezio) sono prodotti artificialmente). Tuttavia oggi gli atomi non sono più considerati strutture elementari ed "indivisibili". Essi sono infatti composti da tre tipi di particelle subatomiche: il **protone**, il **neutrone** e **l'*elettrone***.
Il protone, con carica elettrica positiva, ed il neutrone, privo di carica elettrica, vanno a formare la parte centrale dell'atomo, detta **nucleo**. Gli elettroni, con carica elettrica negativa, uguale e contraria a quella dei protoni, orbitano intorno al nucleo. Un atomo è neutro quando i protoni del suo nucleo sono esattamente neutralizzati da un ugual numero di elettroni. Gli atomi che presentano elettroni in più o in meno rispetto ai protoni del nucleo risultano elettricamente carichi e sono detti **ioni**. Se vi è un difetto di elettroni essi risultano caricati positivamente (**cationi**), viceversa presentano una carica negativa (**anioni**).

1.2 Simbologia chimica

Agli inizi dell'800 erano già stati identificati una cinquantina di elementi chimici che il chimico svedese **J.J. Berzelius** (1779 – 1848) raccolse nel 1818 in una tabella. Lo stesso Berzelius propose di adottare la **simbologia** chimica attualmente in uso.
Ciascun elemento chimico viene univocamente associato ad un simbolo, in genere corrispondente all'iniziale del suo nome latino (o alle prime due lettere se vi è possibilità di equivoco con altri elementi). Ad esempio **C** è il Carbonio, **Ca** il Calcio, **Ce** il Cerio, **Co** il Cobalto, **Cu** il Rame.

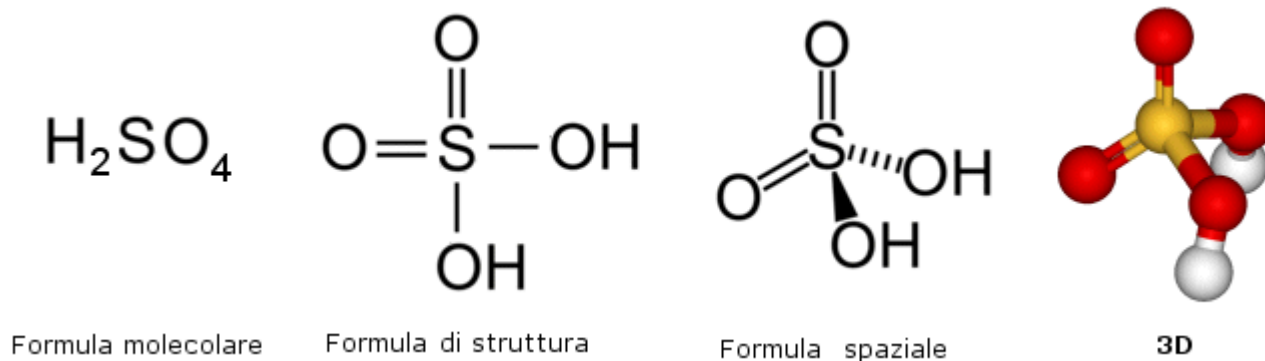
I simboli rappresentano sia gli elementi che i relativi atomi. Così N rappresenta l'elemento Azoto, ma anche un atomo di Azoto. In questo modo è possibile rappresentare le sostanze chimiche mediante opportune scritture convenzionali, dette **formule**.
Nelle **formule grezze** (o *brute*) sono rappresentati i simboli degli elementi chimici che costituiscono la sostanza, ciascuno seguito in basso a destra da un numero, detto **indice**, che specifica quanti atomi di quell'elemento sono presenti. L'indice 1 non compare, essendo sottinteso.

H_2SO_4 CO_2 H_2O N_2 Na_2CO_3 O_2 $Mg(NO_3)_2$

Come si può osservare dalle formule che le rappresentano, le sostanze chimiche possono essere costituite da atomi di uno stesso elemento (O_2 N_2) e sono perciò dette **sostanze elementari**, o da atomi di elementi diversi (H_2SO_4 CO_2) e sono perciò dette **sostanze composte** o, semplicemente, **composti**.

I composti sono sostanzialmente di due tipi: molecolari o ionici.
Un **composto molecolare** è formato da molecole. Una **molecola** è la più piccola parte di materia che presenta le medesime caratteristiche chimiche della sostanza alla quale appartiene. È costituita da un gruppo definito di atomi, tra loro legati, ma distinti e separati dagli atomi che costituiscono altre molecole. Le formule che rappresentano tali composti sono dette **formule molecolari**.

Un **composto ionico** è costituito dall'alternarsi di anioni e cationi legati dalla reciproca attrazione elettrostatica e presenti in rapporti precisi, definiti dalla loro carica. Ad esempio nel carbonato di sodio si alternano ioni Na^+ e ioni CO_3^{2-} nel rapporto di 2:1, necessario per neutralizzare le cariche elettriche. La formula Na_2CO_3 non rappresenta la molecola, che non esiste in quanto tale, ma descrive il minimo rapporto di combinazione tra gli elementi. Tali formule sono dette **formule minime**.
Gli ioni presentano, ad esponente del simbolo che li rappresenta, il numero di cariche, positive o negative che li caratterizza, esattamente pari al numero di elettroni persi o acquistati.
Esistono anche **ioni poliatomici**.

Le formule grezze (sia molecolari che minime) non danno alcuna informazione sul modo in cui gli atomi sono legati (**connettività**). A questo scopo sono state introdotte rappresentazioni, dette **formule di struttura**. Nel caso si desiderino evidenziare anche informazioni relative alla disposizione nello spazio degli atomi e dei loro legami è necessario utilizzare **formule spaziali** o **steriche,** le quali, oltre ad evidenziare la posizione dei legami, mostrano anche la loro orientazione (angolo di legame) e danno quindi informazioni sulla struttura tridimensionale (geometria) della sostanza

Nelle formule spaziali (o *steriche*) valgono le seguenti convenzioni

Nelle trasformazioni chimiche, comunemente dette **reazioni chimiche**, le sostanze messe a reagire, dette *reagenti*, si trasformano in altre specie chimiche, dette **prodotti di reazione**. Ciò avviene essenzialmente perché alcuni legami che tenevano uniti gli atomi nelle sostanze reagenti si spezzano e si riformano secondo nuove combinazioni. Le nuove configurazioni atomiche che si generano costituiscono i prodotti finali della reazione.

Ovviamente durante tali trasformazioni il numero totale di atomi di ciascun elemento chimico non varia, anche se si trova diversamente combinato nei prodotti rispetto ai reagenti **(principio della conservazione della materia**).
Una reazione chimica viene simbolicamente rappresentata mediante un'**equazione chimica**. A primo membro troviamo le formule dei reagenti, mentre a secondo membro le formule dei prodotti di reazione, tutte separate dal segno di addizione (+). Il segno di eguaglianza tra i due membri (=) viene sostituito dalla **freccia di reazione** ($\rightarrow$), se la reazione si completa e tutti i reagenti si trasformano nei prodotti o dalla **doppia freccia di reazione** ($\rightleftarrows$), se si tratta di un equilibrio chimico e la reazione forma una miscela in equilibrio di reagenti e prodotti.

1.3 Coefficienti stechiometrici e bilanciamento

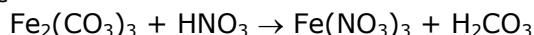
Affinché l'equazione descriva la reazione non solo dal punto di vista qualitativo (quali specie chimiche sono coinvolte nella reazione), ma anche quantitativo, è necessario anteporre a ciascuna formula un numero intero, detto **coefficiente stechiometrico**, che specifichi il numero di molecole di ciascuna specie chimica che partecipano alla reazione.

La determinazione dei coefficienti stechiometrici costituisce il **bilanciamento della reazione**.
Bilanciare una reazione significa dunque calcolare opportuni coefficienti per i quali è necessario moltiplicare le formule delle specie chimiche che partecipano alla reazione, affinché ogni elemento compaia a sinistra e a destra del segno di reazione con il medesimo numero di atomi. In altre parole una reazione è bilanciata quando soddisfa il principio di conservazione della materia.

Per bilanciare una reazione non vi sono regole precise, ma in genere è opportuno seguire i seguenti consigli:

- Si pareggiano inizialmente gli atomi di elementi che compaiono in un minor numero di specie chimiche (in genere l'ossigeno e l'Idrogeno sono molto diffusi e si bilanciano rispettivamente per ultimo (O) e penultimo (H));
- Se, bilanciando un elemento, si modifica qualche altro elemento, si procede subito al suo bilanciamento

Esempio

Bilanciamo la seguente reazione

$$Fe_2(CO_3)_3 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

Iniziamo bilanciando il ferro:
poiché vi è un atomo di ferro tra i prodotti di reazione e 2 tra i reagenti, moltiplichiamo per 2 il nitrato ferrico $Fe(NO_3)_3$ ponendogli davanti un coefficiente "2".

$$Fe_2(CO_3)_3 + HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

in tal modo abbiamo modificato anche il numero di atomi di azoto tra i prodotti di reazione che ora sono 6. Poiché tra i reagenti vi è un solo atomo di azoto, poniamo un coefficiente "6" davanti all'acido nitrico HNO_3

$$Fe_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

Ora sia il ferro che l'azoto sono bilanciati. Bilanciamo il carbonio. Vi sono 3 atomi di carbonio tra i reagenti e 1 tra i prodotti di reazione. Poniamo quindi un coefficiente "3" davanti all'acido carbonico

$$Fe_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2CO_3$$

Verifichiamo l'idrogeno. 6 atomi tra i reagenti, 6 atomi tra i prodotti di reazione. L'idrogeno è bilanciato.
Verifichiamo l'ossigeno. 27 atomi tra i reagenti, 27 tra i prodotti di reazione. L'equazione è bilanciata!

Una volta che l'equazione è bilanciata siamo in grado di effettuare considerazioni di tipo quantitativo sulla reazione.

Nel caso della reazione appena bilanciata possiamo ad esempio affermare che una molecola di carbonato ferrico $Fe_2(CO_3)_3$ necessita di 6 molecole di acido nitrico HNO_3 per reagire e che da tale reazione si producono 2 molecole di nitrato ferrico $Fe(NO_3)_3$ e 3 di acido carbonico H_2CO_3.

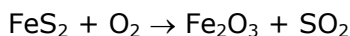
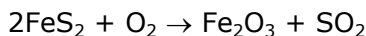
Esempio

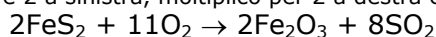
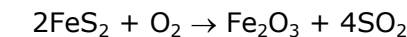
$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

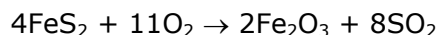
Bilanciamo il Ferro (x 2)

$$2FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

lo Zolfo (x 4)

$$2FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$$

l'Ossigeno: ci sono 11 atomi a destra e 2 a sinistra, moltiplico per 2 a destra e per 11 a sinistra per averne 22 e 22

$$2FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Ribilancio Ferro e Zolfo

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Gran parte dei concetti fin qui esposti (atomo, molecola, sostanze elementari e composti, reazione chimica e relativo bilanciamento) sono stati definiti agli albori della chimica moderna ed hanno contribuito alla sua fondazione.

1.4 Le prime leggi della chimica

Le prime leggi della chimica risalgono alla fine del 700 e formalizzano alcuni comportamenti regolari che si iniziano a scoprire nei rapporti di combinazione tra le sostanze che reagiscono. Le regolarità osservate nel comportamento della materia durante le reazioni vennero espresse attraverso una serie di leggi quantitative che costituirono i presupposti alla formulazione della stessa teoria atomica.

1.4.1 Legge della conservazione della massa di Lavoisier (1789)

"In una reazione chimica, la somma dei pesi dei reagenti è sempre uguale alla somma dei pesi dei prodotti di reazione".

Essa afferma che la materia non si crea e non si distrugge. Tale legge, che oggi sembra ovvia, non lo era affatto al tempo in cui venne formulata.

La combustione, ad esempio, in cui materiali come il legno o la carta, perdono apparentemente peso durante il processo sembrava confermare la tesi opposta. Gli stessi fenomeni di fusione dei metalli in cui si producevano scorie, dette allora calci, più pesanti dei metalli stessi ponevano grossi problemi interpretativi.

Nel 1715 il chimico tedesco **G.E.Stahl**[2] aveva introdotto il concetto di **flogisto** o principio infiammabile per giustificare questo strano comportamento.

Lavoisier riuscì a fare definitivamente chiarezza su questi e molti altri problemi. Egli viene oggi considerato il primo vero chimico sperimentale ed il fondatore della chimica moderna.

Il suo lavoro è infatti caratterizzato dalla rigorosa applicazione di strumenti di misura e del metodo sperimentale alla pratica di laboratorio.

---

[2]Fino a tutto il '600 il fatto che durante il processo di fusione dei metalli all'aria una parte di essi bruciava trasformandosi in scoria simile alla calce (calcinazione), con aumento di peso, non trovava spiegazione. Così come non ci si spiegava come le scorie, scaldate con carbone, riformassero il metallo di partenza, perdendo peso. Stahl ipotizzò dunque l'esistenza di un fluido, detto appunto flogisto, avente la proprietà di togliere peso alla materia che lo conteneva. Sottoponendo il metallo a riscaldamento , il flogisto abbandonava la materia restituendo ad essa peso.

Pesando accuratamente reagenti e prodotti di reazione, Lavoisier dimostrò che le calci (oggi si chiamerebbero ossidi) derivate dalla fusione dei metalli all'aria, pesano di più dei metalli di partenza perché sono combinazioni del metallo con l'ossigeno atmosferico, portando al definitivo abbandono della teoria del flogisto

Per ciò che riguarda la comprensione della natura e della struttura della materia i risultati ottenuti da Lavoisier rappresentano un notevole passo in avanti, suggerendo la possibilità che durante le reazioni chimiche le sostanze non 'spariscano', ma semplicemente si combinino in vario modo per dare sostanze aventi diverse proprietà, ma massa complessivamente uguale.
Lavoisier riuscì in definitiva a dimostrare che il peso dei corpi semplici (elementi) può ritrovarsi inalterato nelle loro combinazioni in corpi composti. E, viceversa, che i corpi composti possono spezzarsi in elementi più semplici aventi complessivamente lo stesso peso.

1.4.2 Legge delle proporzioni definite e costanti (Proust 1799)

"In un determinato composto chimico gli elementi che lo formano stanno tra loro in proporzioni di peso definite e costanti".

Ad esempio per ottenere acqua dobbiamo sempre far reagire Idrogeno ed Ossigeno nelle proporzioni di 1 g contro 8 g. Qualsiasi eccesso di uno dei due elementi rispetto a tale rapporto, non reagisce per dare acqua e rimane inalterato alla fine della reazione.
Tale legge venne aspramente criticata dal chimico francese **Berthollet** (1748-1822), il quale riteneva che la composizione chimica di un composto non fosse percentualmente fissa e definita, ma dipendesse dal modo in cui il composto stesso veniva preparato.

Anche la legge di Proust (1754-1826) suggeriva fortemente, come quella di Lavoisier, la possibilità che ogni elemento chimico fosse costituito da particelle aventi una massa caratteristica, in grado di unirsi tra loro solo in proporzioni fisse.

1.4.3 Legge delle proporzioni multiple (Dalton 1803)

Quando due elementi si combinano tra loro per dare più di un composto, le quantità in peso di uno che si combinano con una quantità fissa dell'altro stanno tra loro in rapporti esprimibili mediante numeri interi, in genere piccoli[3].
Dalton intuì che solo immaginando la materia formata da particelle microscopiche, indivisibili, indistruttibili e non creabili (quindi stabili), si potevano spiegare i rapporti di combinazione degli elementi chimici nel dare i composti.
La teoria atomica venne enunciata ufficialmente da Dalton solo nel 1808. naturalmente essa aveva bisogno di altre conferme sperimentali. Soprattutto, implicando che ogni elemento fosse formato da atomi aventi una massa caratteristica, richiedeva che fossero calcolati i pesi dei diversi atomi.

Tutti i dati sperimentali fino ad allora ottenuti non erano certo in grado di dimostrare l'esistenza degli atomi, ma potevano facilmente essere spiegati se si accettava il modello atomico.
Come spesso accade il modello dovette ben presto subire una parziale revisione ed essere modificato per render conto di nuovi dati sperimentali che emergevano dallo studio delle reazioni gassose.

Fino alla metà del '700 i gas[4], ed in particolare l'aria, non venivano concepiti come sostanze chimicamente attive, ma semplicemente come un mezzo amorfo, un substrato fluido che occupava lo

---

[3] Se prendiamo ad esempio i 4 composti del cloro con l'ossigeno, troviamo che con 71 g di cloro reagiscono rispettivamente 16g, 48g, 80g e 112g di Ossigeno per dare quattro composti tra loro diversi. Si può facilmente verificare che tali pesi stanno tra loro come 1:3:5:7.
[4] termine introdotto da van Helmont (1577-1644) dalla parola ‘caos’

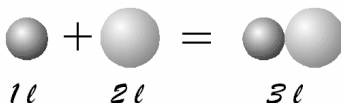
spazio vuoto. Nella seconda metà del '700 i chimici iniziano ad isolare i primi gas: nasce la **chimica pneumatica**.

Nel 1755 J.Black (1728-1799) annuncia la scoperta di un gas diverso dall'aria che egli chiama aria fissata (anidride carbonica). Nel 1766 H.Cavendish (1731-1810) comunica alla Royal Society la scoperta dell'aria infiammabile (Idrogeno), ottenuta facendo reagire metalli con acidi[5]. Nel 1784 riuscì a dimostrare che il prodotto della combustione dell'aria deflogisticata (ossigeno) con aria infiammabile (Idrogeno) era l'acqua.
Priestley (1733-1804) dimostrò che i vegetali sono in grado di risanare l'aria fissata (anidride carbonica) prodotta dalla combustione delle candele o dalla respirazione animale. A lui si deve anche la scoperta dell'ossigeno[6]. Solo dopo la pubblicazione dei lavori di Priestley e di Lavoisier sull'ossigeno divennero noti in Europa i lavori del chimico svedese C.W.Scheele, che scoprì l'ossigeno indipendentemente nel 1755.

1.4.4 Legge dei rapporti volumetrici gassosi definiti e costanti (Gay Lussac 1808)

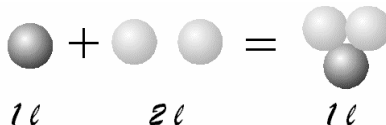
I volumi delle specie chimiche gassose che partecipano ad una reazione stanno tra loro sempre in rapporto numerico semplice.
Ad esempio nelle seguenti reazioni:

1 litro di Ossigeno + 2 litri di Idrogeno = 2 litri di vapor d'acqua

La teoria atomica daltoniana che spiegava bene la legge di Proust delle proporzioni multiple e definite, non era tuttavia in grado di spiegare le regolarità incontrate dai Gay-Lussac (1778-1850) nello studio delle reazioni gassose.
Infatti, partendo dal presupposto che anche i gas siano costituiti da atomi, la teoria atomica può cercare di giustificare i risultati ottenuti da Gay-Lussac in due modi:

- *il volume è proporzionale alla massa degli atomi*

Il volume che occupa 2 litri è costituito da particelle di massa doppia rispetto a quello che occupa 1 litro. Secondo questa ipotesi però il gas che si forma, essendo costituito dalla somma delle masse dei gas che si uniscono, dovrebbe occupare un volume pari a 3 litri, in netto contrasto con l'esperienza.

- *il volume è proporzionale al numero degli atomi*

Il gas che occupa 2 litri è costituito da un numero di particelle doppio rispetto al gas che occupa 1 litro. In tal caso tuttavia per ogni atomo del primo gas che si unisce con 2 atomi del secondo gas si dovrebbe formare una particella del gas finale. Quest'ultimo dovrebbe pertanto occupare un volume pari ad 1 litro.

Così in entrambi i casi l'interpretazione del modello atomico non sarebbe in grado di spiegare il comportamento quantitativo delle reazioni gassose. Fu però sufficiente una piccola modifica alla teoria di Dalton per rendere il modello atomico nuovamente utilizzabile.

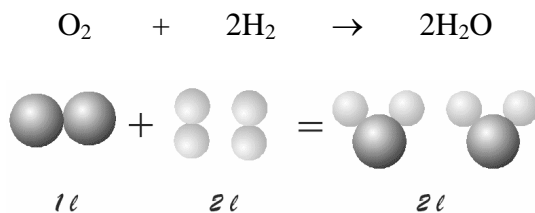
---

[5] Cavendish era però un sostenitore della teoria del flogisto e credeva che l'aria infiammabile fosse liberata dai metalli che perciò considerava corpi composti

[6] In realtà la scoperta dell'ossigeno è controversa in quanto anche Lavoisier pubblicò poco dopo Prestley osservazioni identiche. Ma mentre Prestley era un fautore della teoria del flogisto e considerava l'aria un gas seplice che poteva deflogisticarsi trasformandosi in ossigeno o flogisticarsi trasformandosi in azoto (il miscuglio di aria deflogisticata e flogisticata dava l'aria di partenza), Lavoisier considerava correttamente ossigeno ed azoto due componenti separati dell'aria

Tale nuova impostazione si deve ad **Amedeo Avogadro** (1776-1856). Secondo Avogadro volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione devono contenere lo stesso numero di particelle. Tali particelle non devono però necessariamente essere elementari (atomi), ma possono anche essere gruppi di atomi (molecole).
In tal modo la reazione gassosa precedente può essere scritta così:

$$O_2 \quad + \quad 2H_2 \quad \rightarrow \quad 2H_2O$$

1l 2l 2l

Se ne deduce che l'Ossigeno e l'Idrogeno devono essere costituiti non da atomi singoli, ma da molecole biatomiche e che l'acqua è una molecola triatomica formata da 2 atomi di Idrogeno ed 1 di Ossigeno.
L'ipotesi di Avogadro, che poi si rivelò esatta, fu però osteggiata da atomisti illustri e solo nel 1858, **Stanislao Cannizzaro** (1826-1910) ne verificò definitivamente la validità attraverso una serie di esperimenti conclusivi.
La **teoria atomico-molecolare**, così come era stata proposta da Avogadro, apriva la strada alla possibilità di pesare atomi e molecole, fatto questo che avrebbe portato ulteriori conferme all'esistenza degli atomi stessi.

1.5 Pesi atomici e molecolari relativi: l'unità di massa atomica

Se infatti volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di T e P contengono lo stesso numero di molecole, il rapporto tra il peso di due volumi uguali di gas diversi deve essere uguale al rapporto tra i pesi delle loro molecole. Naturalmente occorreva fissare il peso molecolare di un gas di riferimento rispetto al quale pesare tutti gli altri.
Venne scelto l'idrogeno, alla cui molecola biatomica venne assegnato un peso molecolare convenzionale pari a 2. In tal modo vennero calcolati i **pesi atomici e i pesi molecolari relativi P_r** all'idrogeno di molte sostanze. Nella prima metà dell'Ottocento, soprattutto ad opera di **Berzelius** (1779-1849), se ne conoscevano qualche migliaio.

Preso un volume fisso di un gas generico A avente peso W_A ed un ugual volume di idrogeno avente peso W_{H_2} e sapendo che per definizione il peso molecolare relativo dell'Idrogeno è $\mathrm{Pr}_{H_2} = 2$, il peso molecolare relativo cercato (Pr_A) sarà dato dalla seguente proporzione:

$$W_A : W_{H_2} = \mathrm{Pr}_A : \mathrm{Pr}_{H_2} \qquad \text{e quindi} \qquad \mathrm{Pr}_A = \frac{2 \cdot W_A}{W_{H_2}}:$$

In effetti sarebbe più corretto parlare di **massa atomica o molecolare relativa** (m_r) e non di peso. Si ricordi infatti che mentre la massa è una caratteristica costante di un corpo materiale , il suo peso dipende dal luogo in cui si misura, essendo il peso la forza di reciproca attrazione tra il corpo ed il pianeta (o in generale il corpo celeste) sul quale giace. Tuttavia, applicando la seconda legge della dinamica (f = ma), si osserva che il peso è direttamente proporzionale alla massa del corpo (P = mg), nell'ipotesi che l'accelerazione di gravità g sia costante su tutto il pianeta (ipotesi accettabile solo in prima approssimazione).
In chimica resta comunque molto diffusa l'abitudine di parlare di pesi atomici e di pesi molecolari, anche se ormai molti testi utilizzano più correttamente il termine 'massa'.

Oggi non si usa più l'Idrogeno come unità di misura per pesare (massare) le sostanze, ma 1/12 della massa del Carbonio 12 (l'atomo di carbonio con un nucleo formato da 6 protoni e 6 neutroni). Tale quantità è nota come **unità di massa atomica** (**uma** o **u**).
L'unità di massa atomica vale

$$1 \text{ u} = 1{,}660\ 538\ 782\ 10^{-24} \text{ g}$$

Utilizzando dunque come fattore di conversione (approssimato) 1,6605 10^{-24} g/u è possibile trasformare i pesi relativi (espressi in u) in **pesi assoluti** (espressi in g).

$$P_a \text{ (g)} = P_r \text{ (u)} \ 1{,}6605\ 10^{-24} \text{ (g/u)}$$

Ad **esempio** il peso atomico assoluto del Carbonio 12 è $Pa_C = 12 \text{ (u)}\ 1{,}6605\ 10^{-24} \text{ (g/u)} = 1{,}9926\ 10^{-23} \text{ (g)}$

1.6 Nuclidi: numero atomico Z e numero di massa A

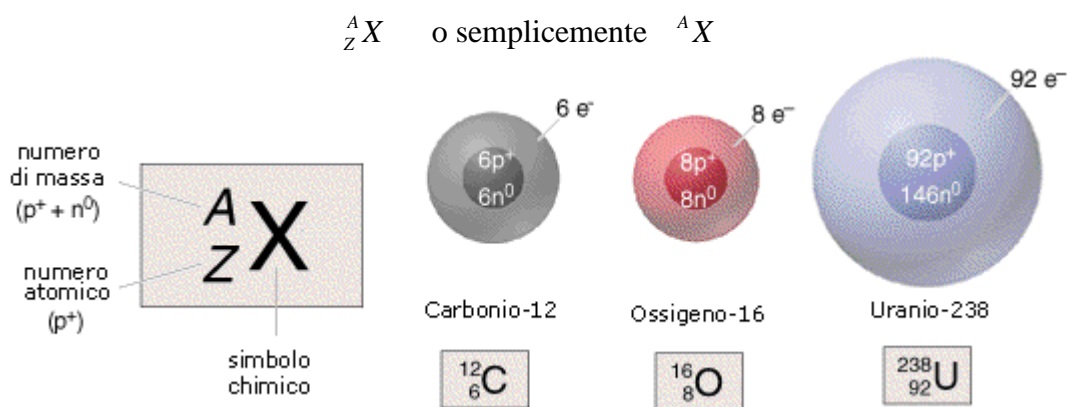
Nella seconda metà dell'Ottocento la scoperta di nuovi elementi chimici e lo studio delle loro proprietà, sia fisiche che chimiche, rese evidente l'esistenza di regolarità all'interno dei diversi tipi di atomi.
Vi furono molti tentativi di classificare e raggruppare gli elementi in funzione delle loro caratteristiche.
Il risultato di maggior rilievo in questa direzione fu senz'altro quello conseguito dal russo **D.I. Mendeleev** che nel 1869 propose una **tavola periodica degli elementi** ordinati secondo il peso atomico relativo crescente in **periodi** (righe orizzontali) e **gruppi** (colonne verticali). All'interno di uno stesso gruppo venivano collocati gli elementi che presentavano caratteristiche chimiche analoghe.

Fatto notevole della tabella periodica è che alcune caselle lasciate vuote da Mendeleev poiché non esisteva alcun elemento con le caratteristiche previste per quella posizione, vennero in seguito occupate quando l'elemento in questione venne scoperto.
Oggi sappiamo che gli elementi non vanno ordinati secondo il peso atomico crescente, ma secondo il numero crescente di protoni che presentano nel loro nucleo.
Il numero di protoni del nucleo è detto **numero atomico Z** ed ogni elemento differisce dagli altri per avere un diverso numero atomico che, per gli elementi naturali, può assumere i valori da 1 (Idrogeno) a 92 (Uranio). La classificazione secondo il peso atomico crescente coincide, per la maggior parte degli elementi, con la classificazione effettuata secondo il numero atomico crescente.
Esistono tuttavia 4 coppie di elementi adiacenti (Ar/K Co/Ni Te/I Th/Pa (Torio/Proattinio)) che, se classificati secondo il peso atomico crescente, non si incolonnano correttamente.
Ogni atomo è poi caratterizzato dal **numero dei neutroni N** del suo nucleo. Protoni e neutroni vengono anche complessivamente indicati con il termine di **nucleoni**. Il numero di nucleoni di un atomo costituisce il suo **numero di massa A** (la massa di un atomo è data essenzialmente dal suo nucleo e quindi da protoni e neutroni, in quanto gli elettroni sono circa 3 ordini di grandezza meno massicci di un nucleone). Tra A, Z ed N esiste la seguente ovvia relazione

$$A = Z + N$$

Quando ci si riferisce alla composizione nucleare di un atomo, si preferisce indicare quest'ultimo con il termine di **nuclìde**. Ciascun nuclide viene univocamente individuato dal valore di Z ed A. Un nuclide di un elemento viene rappresentato ponendo il numero atomico Z in basso a sinistra del simbolo dell'elemento ed il **numero di massa A** (Z + N) in alto a sinistra. Ad esempio il simbolo ${}^{14}_{6}C$ (leggi: carbonio sei-quattordici) rappresenta l'isotopo del Carbonio che possiede 6 protoni e 8 neutroni (N = A – Z = 14 – 6 = 8). Visto che il simbolo dell'elemento è in corrispondenza biunivoca con il numero atomico Z quest'ultimo può essere sottointeso e così si può ad esempio scrivere ${}^{12}C$ o C-12 per indicare l'isotopo sei-dodici del Carbonio.

Un nuclide di un generico elemento X viene dunque rappresentato

$^{A}_{Z}X$ o semplicemente ^{A}X

Gli **isotopi** sono nuclidi di un medesimo elemento chimico (stesso Z) che differiscono per il numero dei neutroni **N** (ad esempio $^{1}_{1}H$ (Pròzio) $^{2}_{1}H$ (Deuterio) $^{3}_{1}H$ (Trizio))
Il termine isotopo deriva da un termine greco che significa "stesso posto", in quanto tutti gli isotopi di un medesimo elemento, avendo lo stesso numero atomico Z, occupano lo stesso posto, la stessa casella, nella tabella periodica.
Nuclidi con lo stesso numero di massa A sono detti **isòbari** (ad esempio $^{14}_{6}C$ e $^{14}_{7}N$)
Nuclidi con lo stesso numero neutroni N sono detti **isòtoni** (ad esempio $^{56}_{26}Fe$ e $^{58}_{28}Ni$)

La tabella periodica riporta in ciascuna casella sia il valore del numero atomico Z dell'elemento che il valore del suo peso atomico relativo.
In realtà il peso atomico è la media ponderata (pesata) delle masse dei suoi isotopi. Ogni elemento chimico è presente in natura sotto forma di una miscela dei suoi isotopi, i quali sono però più o meno abbondanti e contribuiscono pertanto in maniera diversa al peso atomico dell'elemento, in proporzione alla loro diffusione percentuale.

Prendiamo ad esempio i due isotopi più diffusi del Cloro, il Cloro-35 ($^{35}_{17}Cl$) ed il Cloro-37 ($^{37}_{17}Cl$). Se essi fossero presenti in natura con le medesime percentuali, il peso atomico relativo medio del Cloro sarebbe di 36 u. In realtà su 100 atomi di Cloro, 75 sono di Cloro-35 e 25 sono di Cloro-37. Per calcolare il peso atomico medio dobbiamo dunque calcolare non una media semplice, ma una media che tenga conto della loro diversa frequenza, del loro diverso 'peso' (inteso come importanza), appunto una **media ponderata o pesata**.

$$P_{Cl} = 35 \cdot 0{,}75 + 37 \cdot 0{,}25 = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35{,}5u$$

I pesi atomici relativi che compaiono nella tabella periodica possono essere utilizzati per determinare i **pesi molecolari relativi** (nel caso di formule minime si parla di **peso-formula**).

Per determinare il peso molecolare relativo di una sostanza è sufficiente sommare i pesi atomici di tutti gli elementi che compaiono nella formula, ciascuno moltiplicato per il rispettivo indice.
Ad esempio il peso molecolare dell'acido solforico H_2SO_4 è pari a

$$\Pr_{H_2SO_4} = 2\Pr_H + \Pr_S + 4\Pr_O = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98u$$

1.7 La mole ed il Peso molare

Un concetto strettamente correlato al peso relativo e fondamentale in chimica per i calcoli quantitativi è quello di mole. La mole è una delle 7 grandezze fondamentali, definite nel Sistema Internazionale (SI) di unità di misura come **quantità di sostanza**: simbolo **mol**.

La **mole** è una quantità di una sostanza chimica numericamente uguale al suo peso relativo, espresso in grammi anziché in uma (più correttamente andrebbe espressa in kg, ma in chimica è più diffuso l'uso del grammo).

> **Esempio**: calcoliamo quanto vale 1 mole di anidride carbonica CO_2.
>
> Il peso relativo della CO_2 è $\Pr_{CO_2} = 12 + 2 \cdot 16 = 44u$, dunque 1 mole di CO_2 è per definizione una quantità di anidride carbonica pari a 44g.

Uno dei problemi pratici che più spesso si pongono nei calcoli chimici quantitativi è trasformare un determinata quantità di sostanza espressa in grammi (**W**), nel corrispondente numero di moli (**n**) o viceversa. Per far ciò è ovviamente necessario conoscere il peso di una mole o Peso molare.
Il **Peso molare** P_M (più correttamente Massa Molare) è il peso (massa) di 1 mole e si misura in g mol^{-1} (più correttamente in kg mol^{-1}).
Il Peso molare di una sostanza rappresenta quindi un fattore di conversione che permette di trasformare una quantità di sostanza espressa mediante il suo **peso W**, nell'equivalente **numero di moli n** e viceversa.

Infatti se consideriamo W grammi di una sostanza e vogliamo sapere a quante moli n corrispondono dobbiamo dividere W per il peso di una mole, cioè per il Peso molare.

$$n\ (mol) = \frac{W(g)}{P_M\ (g/mol)}$$

> **Esempio**: *quante moli di acqua sono presenti in 27 mg di H_2O*
> Il peso relativo della H_2O è $\Pr_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18u$ ed il suo Peso molare 18 g/mol. In nimero di moli contenuto in 27 mg = 2,7 10^{-2} g di acqua sarà quindi pari a
>
> $$n_{H_2O} = \frac{W_{H_2O}}{P_{M\ H_2O}} = \frac{2{,}7 \cdot 10^{-2} g}{18 g/mol} = 1{,}5 \cdot 10^{-3} mol$$

Viceversa se vogliamo calcolare quanti grammi pesa un determinato numero n moli di una sostanza, sarà sufficiente moltiplicare il numero n di moli per il peso di una mole, cioè per il Peso molare.

$$W(g) = n\ (mol) \cdot P_M\ (g/mol)$$

> **Esempio**: *calcoliamo quanto pesano 3,5 10^{-2} moli di anidride carbonica CO_2.*
> Il peso relativo della CO_2 è $\Pr_{CO_2} = 12 + 2 \cdot 16 = 44u$ ed il suo Peso molare 44 g/mol. Il peso di 3,5 10^{-2} moli sarà quindi pari a
>
> $$W_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot P_{M\ CO_2} = 3{,}5 \cdot 10^{-2} mol \cdot 44 g/mol = 1{,}54 g$$

1.8 Il numero di Avogadro

Si può facilmente verificare che 1 mole di una qualsiasi sostanza contiene sempre lo stesso numero di particelle costituenti (atomi, ioni, molecole etc). Per calcolare tale numero è sufficiente dividere il peso di una mole (Peso molare) per il peso di una particella (Peso molecolare assoluto).

$$N_A = \frac{P_M\ \text{(g/mol)}}{P_a\ \text{(g)}} = \frac{P_M}{P_r \cdot 1{,}660\,538\,782 \cdot 10^{-24}} = 6{,}022\,141\,79 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

Il Peso molare ed il Peso molecolare relativo sono per definizione numericamente uguali per qualsiasi sostanza. Il loro rapporto vale dunque sempre 1 ed il numero di particelle contenuto in una mole risulta

essere il medesimo per ogni sostanza e numericamente pari al reciproco della massa in grammi dell'unità di massa atomica. Tale numero, indicato con N_A, è conosciuto come **numero di Avogadro**. [7]

(si noti che, se si esprime il peso molare in kg/mol, il fattore di conversione a denominatore vale 1,6605 10^{-27} kg/u ed il numero di particelle per mole risulta essere 1000 volte più elevato)

È allora possibile introdurre una definizione più generale di mole: *una mole è una quantità di sostanza contenente un numero di Avogadro di entità costituenti, identiche e numerabili*. Così è possibile ad esempio parlare di una mole di elettroni senza far riferimento al loro peso, ma al loro numero ed in definitiva alla loro carica complessiva e quindi ad una certa quantità di carica elettrica (il **Faraday =** 96.485,34 C).

Esempio: *calcolare quante molecole sono contenute in un bicchier d'acqua avente la capacità di 0,135 litri.*
L'acqua presenta una densità di 1 kg dm^{-3} (1 dm^3 = 1 l) e 0,135 l pesano pertanto 135g che corrispondono a

$$n_{H_2O} = \frac{W_{H_2O}}{PM_{H_2O}} = \frac{135g}{18g/mol} = 7{,}5mol$$

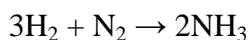
il numero di molecole presenti in 7,5 moli sarà dunque pari a 7,5 mol x 6,022 10^{23} mol^{-1} = 4,52 10^{24}

Una conseguenza del principio di Avogadro è che un medesimo numero di moli di una qualsiasi sostanza gassosa devono occupare sempre il medesimo volume (a P e T costanti). Infatti se '*volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di T e P contengono lo stesso numero di particelle*', allora deve anche essere vero che "*gas che contengono lo stesso numero di particelle devono occupare lo stesso volume*". Se ne deduce pertanto che 1 mole di un qualsiasi gas, contenendo sempre lo stesso numero di particelle (il numero di Avogadro) deve occupare sempre il medesimo volume ed in particolare, a 0°C e alla pressione di 1 atm occupa un volume pari a **22,414 l**, detto **volume molare standard**.

1.9 Calcolo delle quantità che reagiscono

Come abbiamo già avuto modo di dire il concetto di mole è essenziale per semplificare i calcoli quantitativi o stechiometrici. La **stechiometria** (dal greco στοιχειον = elemento, sostanza fondamentale) è quella parte della chimica che si occupa degli aspetti quantitativi delle reazioni ed in particolare dei **rapporti numerici e ponderali** che intercorrono tra le specie chimiche che reagiscono.

Per poter procedere con i calcoli stechiometrici è necessario che una equazione sia bilanciata.
In un'equazione bilanciata sono già definiti i rapporti numerici tra specie chimiche.
Quando scriviamo l'equazione bilanciata

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

individuiamo ad esempio il rapporto numerico di reazione tra Idrogeno e Azoto che risulta essere pari a 3:1. Il rapporto tra Idrogeno ed ammoniaca è invece di 3:2 e così via.

Ma i coefficienti stechiometrici non rappresentano solo il numero di molecole, ma anche il numero di moli che reagiscono. Per rendercene conto, dopo aver ricordato che un'eguaglianza rimane tale se moltiplichiamo entrambi i suoi membri per uno stesso numero, moltiplichiamo entrambi i membri per il numero di Avogadro (N_A).

---

[7] Nel 1865 Loschmidt eseguì la prima stima di N_A, calcolando un valore compreso tra 10^{23} e 10^{24}. Egli potè anche affermare che le dimensioni molecolari dovevano essere dell'ordine di 10^{-8} cm.

$$N_A \cdot (3H_2 + N_2) = N_A \cdot (2NH_3)$$

Applichiamo la proprietà distributiva

$$3\,N_A \cdot (H_2) + 1\,N_A \cdot (N_2) = 2N_A \cdot (NH_3)$$

ma per la definizione di mole: un numero di Avogadro di molecole di Azoto costituiscono una mole di Azoto, 3 numeri di Avogadro di molecole di Idrogeno costituiscono 3 moli di Idrogeno e 2 numeri di Avogadro di molecole di Ammoniaca costituiscono 2 moli di Ammoniaca.
Se ne deduce quindi che i rapporti numerici precedentemente individuati tra i coefficienti stechiometrici non sono solo rapporti molecolari, ma anche rapporti molari. In altre parole per ogni 3 moli di Idrogeno reagisce 1 mole di Azoto per dare 2 moli di Ammoniaca.

Esempio – calcolo moli che reagiscono (rapporti numerici)
Calcoliamo quante moli di Idrogeno e di Azoto devono reagire per ottenere 0.35 moli di Ammoniaca.

Il rapporto numerico tra Idrogeno e Ammoniaca è n_{H_2}/n_{NH_3} = 3/2. Tale rapporto deve sempre essere soddisfatto per cui, indicato con x il numero di moli di Idrogeno necessarie per produrre 0,35 moli di Ammoniaca, impostiamo la seguente proporzione

3 mol : 2 mol = x : 0,35 mol

che risolta ci da x = n_{H_2} = 0,525 mol

Eseguiamo lo stesso calcolo per l'Azoto, osservando che il suo rapporto numerico con l'ammoniaca è n_{N_2}/n_{NH_3} = 1/2. Impostiamo quindi la proporzione

1 mol : 2 mol = x : 0,35 mol

che risolta ci da x = n_{N_2} = 0,175 mol

* * * * * * * *

I rapporti numerici possono essere facilmente trasformati in rapporti ponderali (e viceversa), utilizzando il Peso molare come coefficiente di conversione. Ricordiamo infatti le due formule di conversione

$$n = \frac{W}{P_M} \qquad \text{e} \qquad W = n \cdot P_M$$

Dunque per trasformare i coefficienti stechiometrici, che rappresentano il numero n di moli che reagiscono, nell'equivalente quantità in peso W, è sufficiente moltiplicarli tutti per il rispettivo Peso molare. Riprendendo in considerazione la reazione di sintesi dell'Ammoniaca, potremo pertanto scrivere

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$
$$3 \cdot PM_{H_2} + 1 \cdot PM_{N_2} = 2 \cdot PM_{NH_3}$$
$$3 \cdot 2 + 1 \cdot 28 = 2 \cdot 17$$
$$6g\ H_2 + 28g\ N_2 = 34g\ NH_3$$

In generale, prima di eseguire calcoli sulle quantità che reagiscono è bene preparare uno schema che visualizzi i rapporti molari ed i rapporti ponderali, nel modo seguente:

1) scrivere la reazione bilanciata (numero di moli **n**)
2) Scrivere i pesi molari (**P_M**) sopra ciascuna specie chimica
3) Scrivere i pesi (**W**) che partecipano alla reazione sotto ciascuna specie chimica, calcolandoli come prodotto tra il Peso molare ed il numero di moli n (dove n è il coefficiente stechiometrico della reazione bilanciata)

Peso molare (**P_M**)	**2** g/mol		**28** g/mol		**17** g/mol
Numero di moli (**n**)	**3**H_2	+	**1**N_2	=	**2**NH_3
Peso totale (**W** = **n** ·**P_M**)	**6** g	+	**28** g	=	**34** g

In questo modo sono subito evidenti sia i rapporti molari che i rapporti ponderali che intercorrono tra qualsiasi coppia di sostanze coinvolte nella reazione.

Troviamo così che
il rapporto ponderale Idrogeno/Azoto è $W_{H_2} / W_{N_2} = 6/28$
il rapporto ponderale Idrogeno/Ammoniaca è $W_{H_2} / W_{NH_3} = 6/34$,
il rapporto ponderale Azoto/Ammoniaca è $W_{N_2} / W_{NH_3} = 28/34$.

il rapporto molare Idrogeno/Azoto è $n_{H_2} / n_{N_2} = 3/1$
il rapporto molare Idrogeno/Ammoniaca è $n_{H_2} / n_{NH_3} = 3/2$,
il rapporto molare Azoto/Ammoniaca è $n_{N_2} / n_{NH_3} = 1/2$.

Si noti che si tratta di un'applicazione della legge di Proust delle proporzioni definite e costanti e che, se i calcoli sono stati eseguiti correttamente, viene verificato anche il principio di conservazione della massa: infatti la somma delle masse di tutti i reagenti deve essere uguale alla somma delle masse di tutti i prodotti.

Esempio - Calcolo masse che reagiscono (rapporti ponderali)
Calcoliamo quanti grammi di Idrogeno e di Azoto sono necessari per sintetizzare 100 g di Ammoniaca
Impostiamo una proporzione rispettando il rapporto ponderale Idrogeno/Ammoniaca $W_{H_2} / W_{NH_3} = 6/34$

6 : 34 = x : 100

che, risolto, dà come risultato x = 17,65 g di H_2.
Poiché vi sono solo due reagenti ed il loro peso complessivo deve essere pari al peso dei prodotti (100 g), la quantità di Azoto che reagisce sarà 100g –17,647g = 82,353g. Allo stesso risultato si può giungere risolvendo la proporzione impostata sul rapporto ponderale Azoto/Ammoniaca (28/34)

28 : 34 = x : 100

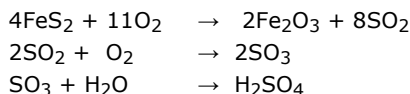
o quella impostata sul rapporto ponderale Idrogeno/Azoto (6/28)

6 : 28 = 17,647 : x

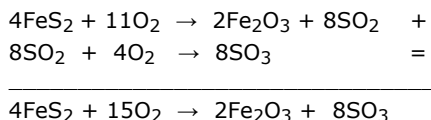
* * * * * * *

Nel caso in cui una reazione avvenga in più stadi, i prodotti di reazione di uno stadio diventano i reagenti dello stadio successivo. Anche in questo caso è sempre possibile individuare il rapporto stechiometrico esistente anche tra specie appartenenti a stadi diversi. Per far ciò è necessario sommare membro a membro le equazioni bilanciate in modo da eliminare le specie chimiche che compaiono in entrambi i membri

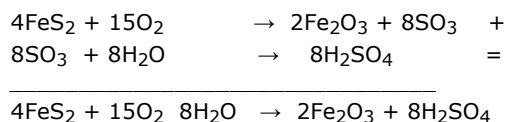
Esempio – Rapporto ponderale in reazione a più stadi

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Calcoliamo quanti grammi di Pirite (FeS_2) e di Ossigeno O_2 sono necessari per ottenere 100 g di acido solforico H_2SO_4.
Moltiplichiamo per 4 entrambi i membri della seconda equazione e sommiamola membro a membro con la prima in modo da semplificare l'SO_2 che rappresenta il prodotto della prima reazione necessario alla seconda per reagire.

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ +
$8SO_2 + 4O_2 \rightarrow 8SO_3$ =

$4FeS_2 + 15O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_3$

Moltiplichiamo ora per 8 entrambi i membri della terza equazione e sommiamola membro a membro all'equazione appena ottenuta in modo da semplificare l'SO_3.

$$4FeS_2 + 15O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_3 \quad +$$
$$8SO_3 + 8H_2O \rightarrow 8H_2SO_4 \quad =$$

$$4FeS_2 + 15O_2 \;\; 8H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4$$

Il rapporto ponderale Solfuro/Acido solforico è dunque

$$W_{FeS_2} / W_{H_2SO_4} = 1 \cdot PM_{FeS_2} / 2 \cdot PM_{H_2SO_4} = 119{,}98 / 196{,}16$$

Sarà quindi necessaria 119,98 : 196,16 = x : 100 x = 61,16 g di pirite

Il rapporto ponderale Ossigeno/Acido solforico è invece

$$W_{O_2} / W_{H_2SO_4} = 15 \cdot PM_{O_2} / 8 \cdot PM_{H_2SO_4} = 479{,}98 / 784{,}64$$

Sarà quindi necessario 479,98 : 784,65 = x : 100 x = 61,17 g di ossigeno

* * * * * * * *

Nel caso in cui i reagenti non siano presenti in proporzioni stechiometriche, uno di essi sarà presente in quantità insufficiente a permettere agli altri di consumarsi completamente nella reazione. Tale reagente è detto **reagente limitante**, mentre gli altri sono detti **reagenti in eccesso**. Mentre il reagente limitante, essendo presente in difetto rispetto al corretto rapporto stechiometrico, reagisce completamente, i reagenti in eccesso rimangono in parte inalterati alla fine della reazione. Anche la quantità di prodotti di reazione che si genera dipende dal reagente limitante che condiziona ovviamente tutte le specie chimiche che partecipano alla reazione.

Esempio – Reagente limitante
Calcoliamo quanti grammi di ammoniaca si sintetizzano facendo reagire 15 g di Idrogeno con 35 g di Azoto. Individuiamo il reagente limitante e calcoliamo quanto di esso rimane inalterato alla fine della reazione.

Il corretto rapporto stechiometrico Idrogeno/Azoto è 3/1 che corrisponde ad un rapporto ponderale 6/28. In base a tale rapporto ponderale calcoliamo quanti grammi di Azoto reagirebbero con 15 grammi di Idrogeno

6g : 28g = 15g : x

che risolta fornisce x = 70 g di Azoto, una quantità superiore a quella disponibile (35 g). L'Azoto è quindi il reagente in difetto e quindi limitante la reazione. Le quantità di tutte le altre specie chimiche che partecipano alla reazione devono essere calcolate rispetto all'Azoto.
Calcoliamo quanto Idrogeno reagisce

6g : 28g = x : 35g x = 7,5 g di Idrogeno

Dunque solo metà dell'Idrogeno reagisce.
La quantità di Ammoniaca che si forma può essere calcolata sommando le quantità dei due unici reagenti 35 + 7,5 = 42,5 g di Ammoniaca. Più in generale sarà necessario risolvere la proporzione impostata sul rapporto ponderale Azoto/Ammoniaca = 28/34

28g : 34g = 35g : x

* * * * * * * *

In molti casi le reazioni non si completano ed i prodotti di reazione si formano in misura inferiore a quanto consentirebbero i reagenti presenti. In tal caso è possibile calcolare una ***resa percentuale*** della reazione come rapporto tra la quantità di prodotto realmente ottenuta e la quantità di prodotto stechiometrica.

Esempio – Resa di una reazione
Facendo reagire 30 g di Idrogeno e Azoto in eccesso si ottengono 136g di Ammoniaca. Calcoliamo la resa della reazione.

L'Azoto in eccesso garantisce all'Idrogeno la possibilità di reagire completamente. La quantità teorica di Ammoniaca che si può sintetizzare si calcola attraverso una proporzione impostata sul rapporto ponderale Idrogeno/Ammoniaca = 6/34

6g : 34g = 30g : x x = 170 g di Ammoniaca

La resa della reazione è pertanto (136/170)x100 = 80%

1.10 Composizione percentuale e formula di un composto

Nota la composizione percentuale di un composto è possibile assegnargli una formula opportuna. Viceversa, nota la sua formula è possibile determinare la percentuale in peso dei diversi elementi che lo compongono.

L'analisi chimica di una sostanza fornisce in genere la composizione, espressa come percentuale di elementi chimici in essa presenti. Utilizzando questi dati analitici è possibile assegnare al composto una **formula minima**, detta anche *formula empirica, formula grezza o formula bruta*. Tale formula indica il minimo rapporto di combinazione tra gli elementi. Essa descriverà adeguatamente la sostanza se si tratta di un composto ionico, mentre potrebbe anche non farlo per un composto molecolare. In quest'ultimo caso è possibile assegnare la **formula molecolare**, solo se si è riusciti a determinare il Peso molecolare del composto stesso.

Esempio - Dalla composizione percentuale alla formula minima

300g di un composto di Sodio, Zolfo e Ossigeno contengono 97,2 g di Sodio e 67,5 g di Zolfo. Determiniamo la formula minima $Na_xS_yO_w$ del composto.

Il numero di moli contenute in 97,2 g di Sodio è

$$n_{Na} = \frac{W_{Na}}{Pm_{Na}} = \frac{97,2\ (g)}{23\ (\mathrm{g/mol})} = 4,23\ (\mathrm{mol})$$

Il numero di moli contenute in 67,5 g di Zolfo è

$$n_S = \frac{W_S}{Pm_S} = \frac{67,5\ (g)}{32\ (\mathrm{g/mol})} = 2,11\ (\mathrm{mol})$$

Il numero di moli contenute nei rimanenti 135,3 g di Ossigeno è

$$n_O = \frac{W_O}{Pm_O} = \frac{135,3\ (g)}{16\ (\mathrm{g/mol})} = 8,46\ (\mathrm{mol})$$

Il rapporto numerico di combinazione tra gli elementi è dunque Na/S/O = 4,23/2,11/8,46. Per ottenere un rapporto espresso in numeri interi dividiamo tutto per il più piccolo numero di moli ottenuto (2,11).
Si ottiene così Na/S/O = 2/1/4. La formula cercata è Na_2SO_4.

Esempio - Dalla composizione percentuale alla formula molecolare

L'analisi qualitativa e quantitativa di un composto di Peso molecolare pari a 180 u ha fornito i seguenti risultati 40% di Carbonio, 6,6% di Idrogeno e 53,4% di Ossigeno. Determiniamo la formula molecolare $C_xH_yO_w$.

Prendiamo arbitrariamente in considerazione 100 g di composto i quali saranno ovviamente costituiti da 40 g di C, 6,7 g di H e 53,3 g di O. Calcoliamo il numero di moli presenti

$$n_C = \frac{W_C}{Pm_C} = \frac{40\ (g)}{12\ (\mathrm{g/mol})} = 3,3\ (\mathrm{mol})$$

$$n_H = \frac{W_H}{Pm_H} = \frac{6,6\ (g)}{1\ (\mathrm{g/mol})} = 6,6\ (\mathrm{mol})$$

$$n_O = \frac{W_O}{Pm_O} = \frac{53,4\ (g)}{16\ (\mathrm{g/mol})} = 3,3\ (\mathrm{mol})$$

Il rapporto di combinazione è C/H/O = 3,3/6,6/3,3 =1/2/1.
La formula minima risulta essere allora $C_1H_2O_1$, che corrisponde ad un peso formula è pari a 30 u. Calcoliamo ora il rapporto tra il peso molecolare ed il peso formula, 180/30 = 6. Ciò significa che la formula molecolare può essere ottenuta moltiplicando per 6 tutti gli indici della formula minima: $C_6H_{12}O_6$

Esempio - Dalla formula alla composizione percentuale

Calcoliamo che percentuale di Ferro è presente nei composti FeS_2 ed Fe_2O_3.

Il peso molare del solfuro di ferro è

$$Pm_{FeS_2} = Pm_{Fe} + 2Pm_S = 55,85 + 2 \cdot 32,06 = 121,05\ \mathrm{g/mol}$$

La percentuale di Ferro in esso presente è 55,85/121,05 = 0,46 pari al **46%**.
Il peso molare dell'ossido ferrico è

$$Pm_{Fe_2O_3} = 2Pm_{Fe} + 3Pm_O = 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16,00 = 159,70\ \mathrm{g/mol}$$

La percentuale di Ferro in esso presente è 111,70/159,70 = 0,70 pari al **70%**

1.11 Esercizi

1.11.1 Bilanciamento

$H_3PO_3 + CuO \rightarrow Cu_3(PO_3)_2 + 3H_2O$ (2,3 – 1,3)

$Cs_2O + H_2O \rightarrow CsOH$ (1,1 – 2)

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow HPO_3$ (1,1 – 2)

$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$ (2,1 – 1,2)

$NaF + Mg(OH)_2 \rightarrow MgF_2 + NaOH$ (2,1 – 1,2)

$Al(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow + AlPO_4 + H_2O$ (1,1 – 1,3)

$AgNO_3 + FeCl_3 \rightarrow AgCl + Fe(NO_3)_3$ (3,1 – 3,1)

$Al(OH)_3 + HCN \rightarrow Al(CN)_3 + H_2O$ (1,3 – 1,3)

$HClO + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(ClO)_2 + H_2O$ (2,1 – 1,2)

$H_2CO_3 + Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(CO_3)_3 + H_2O$ (3,2 – 1,6)

$HgOH + H_2S \rightarrow Hg_2S + H_2O$ (2,1 – 1,2)

$H_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O$ (1,2 – 1,2)

$H_2SO_4 + LiOH \rightarrow Li_2SO_4 + H_2O$ (1,2 – 1,2)

$SiO_2 + HF \rightarrow H_2O + SiF_4$ (1,4 – 2,1)

$AsCl_3 + H_2S \rightarrow HCl + As_2S_3$ (2,3 – 6,1)

$H_2S + AgNO_3 \rightarrow Ag_2 S + HNO_3$ (1,2 – 1,2)

$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$ (1,2,3 - 2,2,3)

$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$ (1,2 - 1,1,2)

$Na_2HAsO_3 + KBrO_3 + HCl \rightarrow NaCl + KBr + H_3AsO_4$ (3,1,6 - 6,1,3)

$NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 + NO + Na_2O$ (3 - 1,2,1)

$K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + K_2S$ (4 - 3,1)

$Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$ (3,8 - 3,2,4)

$H_3AsO_3 + SnCl_2 + HCl \rightarrow As + SnCl_4 + H_2O$ (2,3,6 - 2,3,6)

$SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$ (1,2 - 3,2)

$HNO_3 + HCl \rightarrow NO + Cl_2 + H_2O$ (2,6 - 2,3,4)

$HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$ (2,3 - 2,3,4)

$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$ (3,8 - 3,2,4)

$Br_2 + S + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4$ (3,1,4 - 6,1)

$Cl_2 + KI + KOH \rightarrow KCl + KIO_3 + H_2O$ (3,1,6 - 6,1,3)

$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$ (4,11 - 2,8)

$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ (2,1 - 2)

$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ (2,1 -2)

$KClO \rightarrow KCl + KClO_3$ (3 - 2,1)

$CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$ (1,2 - 1,2)

$NaIO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$ (2,5 - 3,2,1,1)

$Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ (4,3 - 2)

$ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$ (2,3 - 2,2)

$Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Cr$ (2,1 - 1,2)

$C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$ (5,2 - 1,4)

$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ (4,3 - 2,6)

$H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ (1,1 - 2)
$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ (1,3 - 2)
$CS_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$ (1,3 - 1,2)
$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$ (2 - 2,3)
$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ (1,1 - 1,1)
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (2 - 2,1)
$HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + H_2O + S$ (2,3 - 2,4,3)
$Li_2O_2 \rightarrow Li_2O + O_2$ (2 - 2,1)
$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$ (4,5 - 4,6)
$CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu$ (3,2 - 1,3,3)
$Sn + HNO_3 \rightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O$ (1,4 - 1,4,2)
$KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$ (2,2 - 1,1,1,2)
$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$ (1,2,3 - 2,2,3)
$MnO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ (1,2,2 - 1,1,2)
$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$ (2 - 2,3)
$K + H_2O \rightarrow KOH + H_2$ (2,2 - 2,1)
$P + O_2 \rightarrow P_2O_3$ (4,3 - 2)
$Fe_2O_3 + C \rightarrow CO + Fe$ (1,3 - 3,2)
$P + Cl_2 \rightarrow PCl_5$ (2,5 - 2)
$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S$ (2,1 - 2,2)
$H_2S + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$ (1,4 -1,4)
$SO_2 + H_2S \rightarrow H_2O + S$ (1,2 - 2,3)
$HI + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + I_2$ (2,1 - 1,2,1)
$NaI + Cl_2 \rightarrow NaCl + I_2$ (2,1 - 2,1)
$As + Cl_2 \rightarrow AsCl_3$ (2,3 - 2)
$KI + H_2O_2 \rightarrow KOH + I_2$ (2,1 - 2,1)
$NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaHSO_4 + H_2O + I_2$ (2,1,3 -1,2,2,1)
$NaBr + Cl_2 \rightarrow NaCl + Br_2$ (2,1 - 2,1)
$Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2$ (1,2 -2,1)
$H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ (2,3 - 2,2)
$BCl_3 + P_4 + H_2 \rightarrow BP + HCl$ (4,1,6 - 4,12)
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$ (1 - 1,1,4)
$KrF_2 + H_2O \rightarrow Kr + O_2 + HF$ (2,2 - 2,1,4)
$Na_2CO_3 + C + N_2 \rightarrow NaCN + CO$ (1,4,1 -2,3)
$K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO$ (1,6,6 - 2,1,3,6)

1.11.2 Pesi (masse) relativi ed assoluti

Calcolare i pesi molecolari relativi ed assoluti delle seguenti sostanze

$K_4Fe(CN)_6$ (368,34 u – 6,12 10^{-22} g)

1. H_2SO_4 (98,08 u – 1,63 10^{-22} g)
2. H_2O (18,02 u – 2,99 10^{-23} g)
3. K_2SO_4 (174,26 u – 2,89 10^{-22} g)
4. $FeSO_4$ (151,91 u – 2,52 10^{-22} g)
5. $(NH_4)_2SO_4$ (132,14 u – 2,19 10^{-22} g)
6. CO (28,10 u – 4,67 10^{-23} g)
7. KBr (119,00 u – 1,98 10^{-22} g)

8.	Br_2	($159,81\ u – 2,65\ 10^{-22}$ g)	19.	$Ca(OH)_2$	($74,09\ u – 1,23\ 10^{-22}$ g)
9.	SO_2	($64,06\ u – 1,06\ 10^{-22}$ g)	20.	Na_2HAsO_3	($169,91\ u – 2,82\ 10^{-22}$ g)
10.	Na_2CO_3	($105,99\ u – 1,76\ 10^{-22}$ g)	21.	$KBrO_3$	($167,00\ u – 2,77\ 10^{-22}$ g)
11.	KNO_3	($101,10\ u – 1,68\ 10^{-22}$ g)	22.	H_3AsO_4	($141,94\ u – 2,36\ 10^{-22}$ g)
12.	Na_2CrO_4	($161,97\ u – 2,69\ 10^{-22}$ g)	23.	$NaCl$	($58,44\ u – 9,70\ 10^{-23}$ g)
13.	CO_2	($44,01\ u – 7,31\ 10^{-23}$ g)	24.	$Ce_2(SO_4)_3$	($568,42\ u –9,44\ 10^{-22}$ g)
14.	KNO_2	($85,10\ u – 1,41\ 10^{-22}$ g	25.	HCl	($36,46\ u – 6,05\ 10^{-23}$ g)
15.	MnO_2	($86,94\ u\ - 1,44\ 10^{-22}$ g)	26.	Fe_2O_3	($159,69\ u – 2,65\ 10^{-22}$ g)
16.	$MnSO_4$	($151,00\ u – 2,51\ 10^{-22}$ g)	27.	$NaIO_3$	($197,89\ u – 3,29\ 10^{-22}$ g)
17.	$Fe_2(SO_4)_3$	($399,88\ u – 6,64\ 10^{-22}$ g)	28.	CaH_2	($42,09\ u – 6,99\ 10^{-23}$ g)
18.	Cr_2O_3	($151,99\ u – 2,52\ 10^{-22}$ g)	29.	$Ba(ClO)_2$	($240,23\ u – 3,99\ 10^{-22}$ g)

1.11.3 Mole, Peso molare e numero di Avogadro

1. *Quanto pesano:*
   a) 0,2 mol di Idrossido di Magnesio $Mg(OH)_2$ (11,6 g)
   b) $3\ 10^{-2}$ mol di Nitrito Stannoso $Sn(NO_2)_2$ (6,3 g)
   c) 2,5 mol di Acido Ipocloroso HClO (130 g)
   d) $7,3\ 10^{-3}$ mol di Solfato di Bario $BaSO_4$ (1,7 g)
   e) 0,047 mol di Cloruro di Alluminio. $AlCl_3$ (6,2 g)
2. *A quante moli corrispondono* :
   a) 50 gr di Carbonato di Litio Li_2CO_3 ($6,8\ 10^{-1}$)
   b) 753 gr di idrossido Ferrico $Fe(OH)_3$ (7,04)
   c) 37 gr di Ossido di Calcio CaO ($6,7\ 10^{-1}$)
   d) 2 gr di Anidride Nitrica N_2O_5 ($1,85\ 10^{-2}$)
   e) 5 gr di Ossigeno gassoso.O_2 ($1,6\ 10^{-1}$)
3. $1,25\ 10^{-4}$ mol di un composto pesano $5\ 10^{-3}$ g. Qual è il suo Peso molare (40 g/mol)
4. A quante moli corrispondono $3,011\ 10^{20}$ molecole di Azoto N_2 ($5\ 10^{-4}$ mol)
5. Quante molecole sono contenute in $3,5\ 10^{-1}$ mol di metano CH_4 ($2,108\ 10^{23}$)
6. Quanti atomi sono presenti in 2 g d'Oro Au ($6,1\ 10^{21}$)
7. Quanto pesano 10^{21} atomi di Ferro Fe ($9,3\ 10^{-2}$ g)
8. Quante molecole sono presenti in 120 g di glucosio $C_6H_{12}O_6$ ($4\ 10^{23}$)
9. 3,25 mol di un composto pesano 318,5 g. Qual è il suo Peso molecolare relativo (98 u)
10. $2,5\ 10^{-5}$ mol di un composto pesano $3,4\ 10^{-3}$ g. Qual è il suo Peso molecolare assoluto ($2,26\ 10^{-22}$ g)
11. A quante moli corrispondono e quanto pesano $2\ 10^{18}$ atomi di Rame Cu ($3,3\ 10^{-6}$ mol; $2,1\ 10^{-4}$ g)
12. 1,25 mol di un composto pesano 75 g. Qual è il suo Peso molare (60 g/mol)
13. 2,6 mol di un composto pesano 847,6 g. Qual è il suo Peso molecolare relativo (326 u)
14. $3,3\ 10^{20}$ molecole di un composto pesano $8,9\ 10^{-2}$ g. Calcolare il suo Peso molare (162,4 g/mol)
15. Sapendo che la massa del Sole è pari $2\ 10^{33}$ g e che esso è formato da circa il 75% di Idrogeno H e dal 25 % di Elio He, stimare il numero di atomi che lo compongono ($7\ 10^{56}$)

1.11.4 Elementi, Nuclidi (isotopi, isobari, isotoni) e Ioni

a) Quanti protoni e quanti neutroni formano il nucleo dell'Argento-107 ?
b) Quanti neutroni sono presenti in $^{70}_{32}Ge$?
c) Scrivi, nella forma $^{A}_{Z}X$, l'isotopo del Rame che presenta nel suo nucleo 36 neutroni
d) Quanti nucleoni sono presenti in $^{60}_{28}Ni$?
e) Quanti elettroni presenta il catione Al^{3+} ?
f) $^{65}_{29}Cu$ e $^{66}_{30}Zn$ hanno lo stesso numero di neutroni (isotoni) ?

g) Il Calcio-40 ed il Calcio-45 hanno lo stesso numero di massa A (isobari) ?
h) Quanti protoni e quanti neutroni vi sono in ${}^{40}_{19}K$?
i) ${}^{24}Mg$ e ${}^{26}Mg$ hanno lo stesso numero atomico Z (isotopi)?
j) Quanti elettroni presenta l'anione S^{2-} ?
k) Quanti elettroni presenta complessivamente l'anione CO_3^{2-} ?
l) Quanti neutroni sono presenti in ${}^{92}_{42}Mo$?
m) Quanti protoni presenta il catione Cu^{2+} ?
n) ${}^{78}_{34}Se$ e ${}^{78}_{36}Kr$ presentano lo stesso numero atomico Z (isotopi)?
o) Qual è il numero di massa ed il numero di nucleoni di ${}^{123}_{51}Sb$?
p) ${}^{32}_{15}P$ e ${}^{32}_{16}S$ presentano lo stesso numero di neutroni (isotoni) ?
q) Quanti protoni sono presenti nell'anione Cl^- ?
r) Scrivi, nella forma ${}^{A}_{Z}X$, il Silicio-29
s) Scrivi, nella forma ${}^{A}_{Z}X$, il nuclide con Z = 30 ed N = 38
t) Il Sodio-23 ed il Magnesio-24 presentano lo stesso numero di neutroni (isotoni) ?

Risposte

a) 47; 60
b) N = A – Z = 70 – 32 = 38
c) ${}^{65}_{29}Cu$
d) A = 60
e) 10
f) si, N = A – Z = 65 – 29 = 66 – 30 = 36
g) no, $40 \neq 45$
h) 19; 21
i) si, Z = 12
j) 18
k) 32
l) N = A – Z = 92 – 42 = 50
m) Z = 29
n) no, hanno medesimo A = 78
o) A = 123 = numero nucleoni
p) no, hanno medesimo A = 32 (isobari)
q) Z = 17
r) ${}^{29}_{14}Si$
s) ${}^{68}_{30}Zn$
t) si, N = A – Z = 23 – 11 = 24 – 12 = 12

Determinare il peso atomico relativo (approssimato alla 1a cifra decimale) dei seguenti elementi di cui sono fornite, tra parentesi, le abbondanze isotopiche percentuali.

1. Mg-24 (78,70%) Mg-25 (10,13%) Mg-26 (11,17%) [24,3 u]
2. K- 39 (93,10%) K-41 (6,9%) [39,1 u]
3. B-10 (19,78%) B-11 (80,22%) [10,8 u]
4. Ir-191 (37,3%) Ir-193 (62,7%) [192,2 u]
5. Ti-46 (7,93%) Ti-47 (7,28%) Ti-48 (73,94%) Ti-49 (5,51%) Ti-50 (5,34%) [47,9 u]

1.11.5 Rapporti stechiometrici numerici e ponderali

1. $HClO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO_3)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
   a. il rapporto numerico e ponderale tra i due reagenti
   b. il rapporto numerico e ponderale tra i due prodotti di reazione
   c. Il rapporto numerico e ponderale tra $Ca(OH)_2$ e $Ca(ClO_3)_2$

2. $HNO_3 + HCl \rightarrow NO + Cl_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
   a. il rapporto numerico e ponderale tra i due reagenti
   b. Il rapporto numerico e ponderale tra HCl e Cl_2

c. Il rapporto numerico e ponderale tra HCl e H_2O
d. Il rapporto numerico e ponderale tra Cl_2 e H_2O

3. $C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$ Dopo aver bilanciato la precedente reazione determinare
   a. il rapporto numerico e ponderale tra i due reagenti
   b. il rapporto numerico e ponderale tra i due prodotti di reazione
   c. il rapporto numerico e ponderale tra C e CO
   d. Il rapporto numerico e ponderale tra SO_2 e CO

Risposte

1.a	$n_{HClO_3} : n_{Ca(OH)_2} = 2:1$	$W_{HClO_3} : W_{Ca(OH)_2} = 168{,}92 : 74{,}09$
1.b	$n_{Ca(ClO_3)_2} : n_{H_2O} = 1:2$	$W_{Ca(ClO_3)_2} : W_{H_2O} = 206{,}98 : 36{,}03$
1.c	$n_{Ca(OH)_2} : n_{Ca(ClO_3)_2} = 1:1$	$W_{Ca(OH)_2} : W_{Ca(ClO_3)_2} = 74{,}09 : 206{,}98$
2.a	$n_{HNO_3} : n_{HCl} = 1:3$	$W_{HNO_3} : W_{HCl} = 63{,}01 : 109{,}38$
2.b	$n_{HCl} : n_{Cl_2} = 2:1$	$W_{HCl} : W_{Cl_2} = 72{,}92 : 70{,}91$
2.c	$n_{HCl} : n_{H_2O} = 3:2$	$W_{HCl} : W_{H_2O} = 109{,}38 : 36{,}03$
2.d	$n_{Cl_2} : n_{H_2O} = 3:4$	$W_{Cl_2} : W_{H_2O} = 212{,}72 : 72{,}06$
3.a	$n_{C} : n_{SO_2} = 5:2$	$W_{C} : W_{SO_2} = 60{,}05 : 128{,}13$
3.b	$n_{CS_2} : n_{CO} = 1:4$	$W_{CS_2} : W_{CO} = 76{,}14 : 112{,}04$
3.c	$n_{C} : n_{CO} = 5:4$	$W_{C} : W_{CO} = 60{,}05 : 112{,}04$
3.d	$n_{SO_2} : n_{CO} = 1:2$	$W_{SO_2} : W_{CO} = 64{,}06 : 56{,}02$

1.11.6 Quantità che reagiscono e reagente limitante

Dopo aver bilanciato le reazioni rispondere ai quesiti proposti

1. Quanti grammi di H_2 vengono prodotti dalla reazione tra 11,5 grammi di Na ed acqua in eccesso? La reazione (da bilanciare) è: $Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$

2. Un eccesso di Azoto reagisce con 2 g di Idrogeno. Quanti grammi di Ammoniaca vengono prodotti? La reazione (da bilanciare) è: $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$

3. Quanti grammi di Ossigeno vengono richiesti per bruciare completamente 85,6 grammi di Carbonio? E quanti grammi di CO_2 si formeranno? La reazione (da bilanciare) è: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

4. $H_2SO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Idrossido di Alluminio $Al(OH)_3$ e' necessario per far reagire completamente 15 g di Acido Solforico H_2SO_4? Quanto Solfato di Alluminio $Al_2(SO_4)_3$ si formerà da tale reazione?

5. $HI + Mg(OH)_2 \rightarrow MgI_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Ioduro di Magnesio MgI_2 si produce facendo reagire 30 g di Acido Iodidrico HI con 40 g di Idrossido di Magnesio $Mg(OH)_2$. Quale dei due reagenti rimane senza aver reagito completamente alla fine della reazione e in che quantità?

6. $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di Acido Ortofosforico H_3PO_4 sono richiesti per reagire completamente con 75 g di Idrossido di Calcio $Ca(OH)_2$. Quanto $Ca_3(PO_4)_2$ si forma da tale reazione?

7. $P + O_2 \rightarrow P_2O_5$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto Fosforo P e quanto Ossigeno O_2 sono necessari per produrre 1000 grammi di Anidride Fosforica P_2O_5. Se facessimo reagire 500 grammi di Fosforo con 500 grammi di Ossigeno, quanta Anidride Fosforica si otterrebbe?

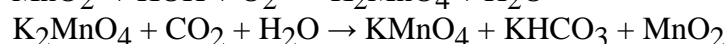
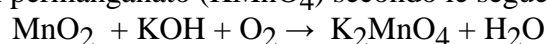
8. $ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di ossido di zinco si formano per forte riscaldamento in aria di 1 kg di ZnS.

9. $Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Cr$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto cromo metallico si può ottenere da una miscela di 5 kg di alluminio e di 20 kg di ossido cromico e quale reagente resta alla fine della reazione e in che quantità.

10. Quanti chilogrammi di acido solforico (H_2SO_4) possono essere preparati da un chilogrammo di minerale cuprite (Cu_2S), se ciascun atomo di zolfo della cuprite viene convertito in una molecola di acido?

11. Quando il rame Cu è riscaldato con un eccesso di zolfo S si forma Cu_2S. Calcolare quanti grammi di solfuro rameico Cu_2S possono essere prodotti da 100 g di rame riscaldato con 50 g di zolfo, che reagente rimane alla fine della reazione e in che quantità.

12. Il biossido di manganese può essere trasformato in manganato di potassio (K_2MnO_4) e successivamente in permanganato ($KMnO_4$) secondo le seguenti reazioni:

$$MnO_2 + KOH + O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$$
$$K_2MnO_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + KHCO_3 + MnO_2$$

dopo aver bilanciato, calcolare quanto ossigeno è necessario per preparare 100 g di permanganato di potassio.

13. Quanti grammi di ossigeno O_2 sono richiesti per ossidare completamente 85,6 g di carbonio C ad anidride carbonica CO_2 ? Quante moli di CO_2 si formano? Quanto ossigeno è necessario per ossidare la stessa quantità di carbonio ad ossido di carbonio CO? Quante moli di CO si formano?

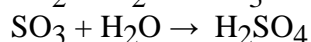
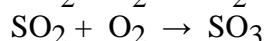
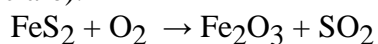
14. Nella decomposizione del clorato di potassio ($KClO_3$) in ossigeno (O_2) e cloruro di potassio (KCl) si formano 64,2 g di ossigeno. Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di cloruro di potassio vengono prodotti.

15. $Mg(OH)_2 + HNO_2 \rightarrow Mg(NO_2)_2 + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di $Mg(NO_2)_2$ si otterranno, disponendo di 8,2 g di idrossido di magnesio ($Mg(OH)_2$) e di acido nitroso (HNO_2) in eccesso.

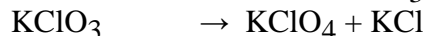
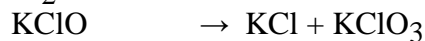
16. $NaIO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto iodato ($NaIO_3$) e quanto bisolfito ($NaHSO_3$) sono necessari per produrre 1 kg di I_2.

17. $Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ Dopo aver bilanciato, calcolare che massa di ossido ferrico (Fe_2O_3) può essere ottenuta per completa ossidazione di 100 g di ferro.

18. Quanti grammi di acido solforico (H_2SO_4) possono essere ottenuti da 1 Kg di pirite (FeS_2) secondo le seguenti reazioni (da bilanciare):

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$
$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

19. Una miscela di 100 g di H_2 e 100 g di O_2 è sottoposta ad una scarica elettrica in modo che si formi acqua. Calcolare quanti grammi di acqua si producono.

20. Il perclorato di potassio ($KClO_4$) può essere ottenuto attraverso la seguente serie di reazioni (da bilanciare):

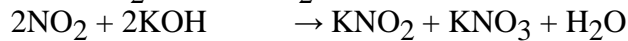
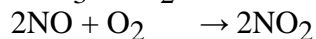
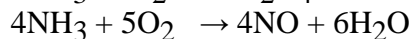
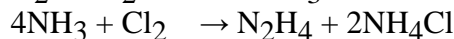
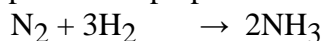
$$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$
$$KClO \rightarrow KCl + KClO_3$$
$$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$$

Calcolare quanti grammi di Cl_2 sono necessari per preparare 100 g di perclorato.

21. Dopo aver bilanciato la seguente reazione $CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$ calcolare quanti grammi di idrogeno possono essere prodotti da 50 g di idruro (CaH_2).

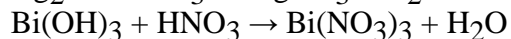
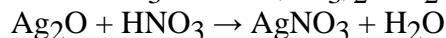
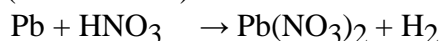
22. $Bi + HNO_3 + H_2O \rightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + NO$ Dopo aver bilanciato calcolare quanti grammi di nitrato di bismuto pentaidrato $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ si possono formare da 10,4 g di bismuto

23. Il solfuro di carbonio può essere prodotto dalla seguente reazione: $C + SO_2 \rightarrow CS_2 + CO$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanto solfuro (CS_2) si può produrre da 450 kg di anidride solforosa (SO_2).

24. L'acido azotidrico (HN_3) può essere preparato attraverso la seguente serie di reazioni:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$
$$4NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + 2NH_4Cl$$
$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$
$$2KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HNO_2$$
$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

Calcolare quanto idrogeno H_2 e quanto cloro Cl_2 sono necessari per preparare 100 g di acido azotidrico.

25. Date le seguenti reazioni (da bilanciare):

$$Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2$$
$$Ag_2O + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + H_2O$$
$$Bi(OH)_3 + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + H_2O$$

Calcolare quanti grammi di acido nitrico (HNO_3) è necessario impiegare nei tre casi volendo ottenere in ciascuno di essi 200 g di sale, rispettivamente $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ e $Bi(NO_3)_3$.

26. Il bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) ossida l'acido solfidrico (H_2S) a zolfo elementare (S) in ambiente acido secondo la seguente reazione $K_2Cr_2O_7 + H_2S + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + S + H_2O$ Dopo aver bilanciato, calcolare quanti grammi di bicromato sono necessari ad ossidare 15 g di acido solfidrico e quanto cloruro cromico ($CrCl_3$) si forma.

27. Data la reazione (da bilanciare) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + HCl$ calcolare quanti grammi di solfato ($BaSO_4$) si formano facendo reagire 500 g di cloruro ($BaCl_2$) con 100 g di acido solforico (H_2SO_4). Calcolare inoltre quale dei due reagenti non reagisce completamente ed in che quantità si trova al termine della reazione.

28. Data la reazione (da bilanciare) $MgCl_2 + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + Mg(NO_3)_2$ calcolare quanti grammi di cloruro di argento (2AgCl) e di nitrato di magnesio ($Mg(NO_3)_2$) si formano facendo reagire 150 g di cloruro di magnesio ($MgCl_2$). Calcolare inoltre quanti grammi di nitrato di argento ($AgNO_3$) vengono consumati.

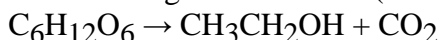
29. Ad una soluzione contenente 40 g di cloruro di bario $BaCl_2$ vengono aggiunti 50 g di nitrato di argento $AgNO_3$. Calcolare quanti grammi di cloruro di argento AgCl precipitano e quanti grammi di cloruro di bario rimangono in soluzione. $BaCl_2 + AgNO_3 \rightarrow AgCl + Ba(NO_3)_2$

30. Dopo aver bilanciato le seguenti reazioni:

$$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$
$$KClO \rightarrow KCl + KClO_3$$

calcolare quanti grammi di cloro (Cl_2) sono necessari per preparare 250 g di clorato di potassio ($KClO_3$).

30. Nella fermentazione alcoolica i monosaccaridi come il glucosio vengono trasformati in alcool etilico e anidride carbonica, secondo la seguente reazione (da bilanciare)

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

Calcolare quanti grammi di zucchero sono necessari per produrre 1000 g di alcool etilico e quante moli di anidride carbonica si generano.

32. 40,5 g di alluminio vengono introdotti in una soluzione che contiene 146 g di HCl.
Calcolare quante moli di idrogeno si formano. Calcolare inoltre quale dei due reagenti è presente in eccesso e quante moli rimangono senza aver reagito alla fine della reazione.
La reazione (da bilanciare) è la seguente $Al + HCl \rightarrow H_2 + AlCl_3$

Risposte

1. (2,2-2,1) 0,5g
2. (1,3-2) 11,3g
3. (1,1-1) 228,1g 313,7g
4. (3,2-1,6) 8,0g 17,4g
5. (2,1-1,2) 32,6g 33,2g $Mg(OH)_2$
6. (2,3-1,6) 66,1 g 104,7g
7. (4,5-2) 436,4 g 563,6g 887,2g
8. (2,3-2,2) 835g
9. (2,1-1,2) 9.635g 5.917g Cr_2O_3
10. 616,2g
11. 125,2g 24,8g S
12. (2,4,1-2,2) (3,4,2-2,4,1) 15,2g
13. 228,1g 7,13mol 114,0g 7,13mol
14. (2-3,2) 99,7g
15. (1,2-1,2) 16,4 g
16. (2,5-3,2,1,1) 1,56 kg 2,05 kg
17. (4,3-2) 143,0g
18. (4,11-2,8) (2,1-2) (1,1-1) 1,635 kg
19. (2,1-2) 112,6g
20.(1,2-1,1,1)(3-2,1)(4-3,1)204,7g
21. (1,2-1,2) 4,8g
22. (1,4,3-1,1) 24,1g
23. (5,2-1,4) 267,4g
24. 42,2g 164,8g
25. 76,1g 74,2g 95,7g
26. (1,3,8-2,2,3,7) 43,2g 46,5g
27. (1,1-1,2) 238,0g 287,7g $BaCl_2$
28. (1,2-2,1) 535,3g 451,6g 233,7g
29. (1,2-2,1) 42,2g 9,4g
30. (1,2-1,1,1) (3-2,1) 433,9g
31. (1-2,2) 1955,3g 21,7 mol
32. (2,6-3,2) 2 mol H_2 0,17 mol Al

1.11.7 Conversione 'composizione percentuale/formula'

Date le seguenti composizioni percentuali (in massa), determinare le corrispondenti formule minime

1) 3,09% H 31,60% P 65,31% O
2) 75,27% Sb 24,73% O
3) 75,92% C 6,37% H 17,71% N
4) 44,87% K 18,39% S 36,73%O

Determinare la composizione percentuale dei seguenti composti

5) Fe_2O_3 6) CaO 7) $Mg(NO_3)_2$ 8) Na_2SO_4 9) NH_4HCO_3 10) $C_6H_{12}O_6$

Determinare la formula molecolare delle seguenti sostanze di cui si conosce il peso molecolare e i risultati dell'analisi quantitativa, espressi come massa dei singoli elementi costituenti il campione analizzato

11) Pr = 34,01 u 20,74 g H 329,6g O
12) Pr = 30,07 u 99,86 g C 25,14g H
13) Pr = 176,12 u 8,18 mg C 0,92 mg H 10,90 mg O
14) Pr = 194,19 u 247,40 mg C 25,95 mg H 144,26 mg N 82,39 mg O
15) Pr = 162,23 u 59,23 mg C 6,96 mg H 13,81 mg N

Risposte

1) H_3PO_4 **2)** Sb_2O_5 **3)** C_5H_5N **4)** K_2SO_4 **5)** 70% Fe 30%O **6)** 71,5% Ca 28,5% O

7) 16,4% Mg 18,9% N 64,7% O **8)** 32,4% Na 22,6% S 45,0% O

9) 17,7%N 6,4% H 15,2% C 60,7% O **10)** 40,0% C 6,7% H 53,3% O

11) H_2O_2 **12)** C_2H_6 **13)** $C_6H_8O_6$ (ac. Ascorbico - vit.C) **14)** $C_8H_{10}N_4O_2$ (caffeina) **15)** $C_{10}H_{14}N_2$ (nicotina)

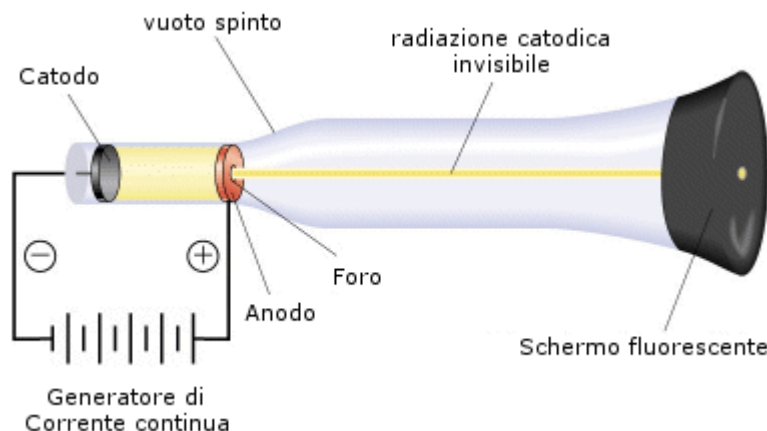
2 Modelli atomici classici

Negli ultimi decenni dell'Ottocento la maggior parte degli scienziati aderiva alla teoria atomica, ma i dati sperimentali che si andavano accumulando suggerivano l'idea che l'atomo non fosse in realtà il costituente ultimo della materia, ma che possedesse una struttura interna costituita di particelle elettricamente cariche. Al fine di descrivere e giustificare in modo adeguato le nuove caratteristiche che si evidenziavano a livello subatomico vennero creati, nei primi anni del '900, diversi modelli atomici.

2.1 La struttura interna dell'atomo

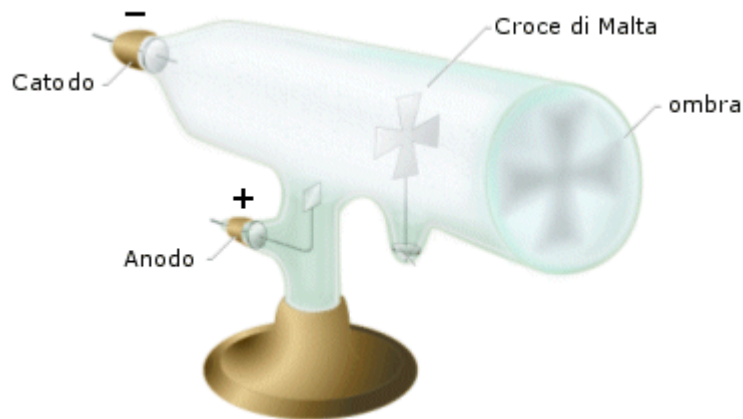
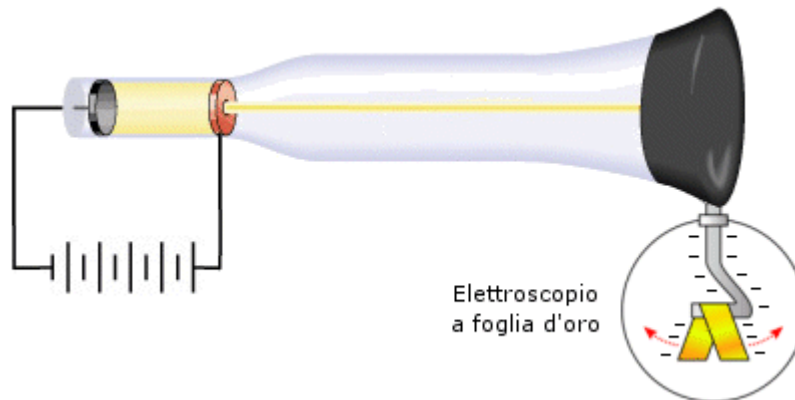
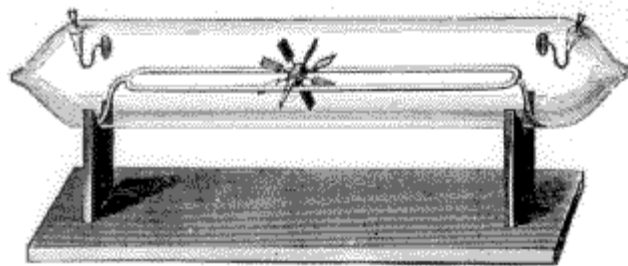
I primi indizi sull'esistenza di una struttura interna dell'atomo si ebbero con la scoperta dell'elettrone e la constatazione che tale particella poteva essere estratta da qualsiasi tipo di atomo e doveva pertanto essere considerata un costituente comune di tutti gli atomi.
La scoperta dell'elettrone avvenne grazie ad una serie di esperimenti condotti durante gran parte dell'Ottocento sulla **conduzione elettrica attraverso i gas rarefatti**.

Fin dal 1838 **Faraday** aveva osservato, effettuando esperienze di scariche elettriche in atmosfera gassosa rarefatta, strani fenomeni, quali striature, spazi oscuri, senza peraltro essere in gradi di interpretarli. Nel 1858 J. **Plücker** ebbe l'idea, in seguito rivelatasi estremamente proficua, di avvicinare un magnete alla scarica per verificarne gli effetti. Non vide nulla di interessante poiché il vuoto non era sufficientemente spinto. Nel 1869 **J.W.Hittorf** riuscì ad ottenere dentro i tubi di scarica un vuoto migliore e cominciò a vedere quelli che noi oggi chiamiamo raggi catodici.

L'apparecchiatura utilizzata, ideata da Crookes (**tubo di Crookes** o **tubo di scarica**), è costituita da un tubo di vetro alle cui estremità sono saldati due elettrodi metallici collegati con un generatore di corrente continua con una differenza di potenziale di circa 10.000 volts. All'interno l'aria viene sostituita con un gas qualsiasi.
Si collega il tubo con una pompa del vuoto che fa diminuire gradatamente la pressione interna. Finché la pressione è superiore a 0,4 atm tra i due elettrodi si producono normali scariche elettriche, del tutto simili ai fulmini atmosferici.
Al di sotto di tale valore la scintilla scompare per lasciare il posto ad una luminosità diffusa che, a pressioni di circa 10^{-6} atm, interessa via via tutto il gas. In queste condizioni il vetro di fronte al catodo emette una debole luminescenza (fluorescenza).

Tale fenomeno fu messo in relazione con possibili radiazioni che potevano essere prodotte dal catodo e che **Goldstein** in seguito chiamò **raggi catodici**.

Oggi si sa che si tratta di elettroni[8] che vanno dal catodo all'anodo rendendo la parete che colpiscono fluorescente, ma allora non si sapeva se si trattasse di radiazioni luminose o corpuscolari. Si sapeva

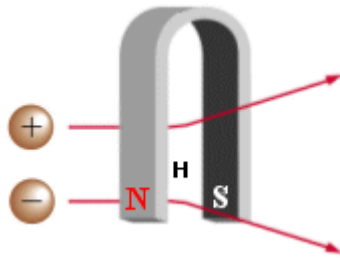
[8] il nome è stato coniato da G.Johnstone Stoney nel 1894

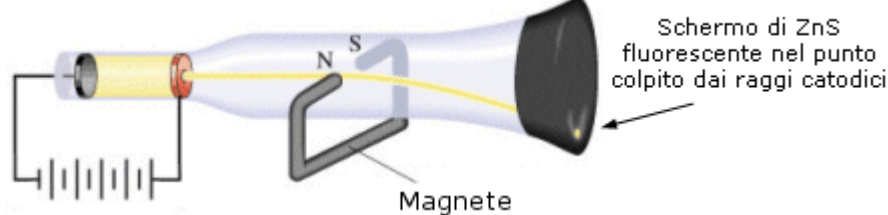
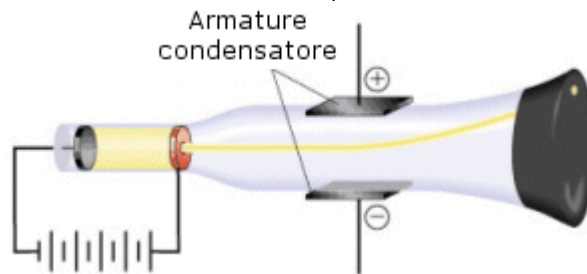
solo che si propagavano in linea retta dal polo negativo a quello positivo. Infatti un oggetto metallico frapposto sul loro cammino proiettava nettamente la sua ombra.

Nel **1895** finalmente, **Perrin**, osservando che un elettroscopio copito dalla radiazione catodica si elettrizzava negativamente, dimostrò che i raggi emessi dal catodo erano dotati di **carica negativa**.

Altri esperimenti condotti sui raggi catodici dimostrarono che doveva trattarsi di particelle (lo stesso Crookes aveva trovato che i raggi catodici erano in grado di mettere in rotazione, colpendola, una minuscola ruota a pale, interposta sul loro cammino).

D'altra parte l'idea che anche l'elettricità potesse avere una struttura particellare non era nuova, essendo già stata avanzata dal fisico tedesco **H.L. Helmholtz** (**1881**), il quale aveva suggerito che, se la materia aveva una struttura discontinua, formata cioè da particelle (atomi e molecole), allora era necessario fare la stessa ipotesi anche per l'elettricità.

Solo ipotizzando l'esistenza di **atomi di elettricità** potevano essere infatti facilmente interpretate le leggi dell'elettrolisi scoperte da **Faraday** quasi mezzo secolo prima, secondo le quali vi è una proporzionalità rigorosa tra la quantità di materia che viene decomposta dal passaggio di una corrente elettrica e la quantità di corrente elettrica utilizzata.

<u>In pratica si poteva pensare che per decomporre un certo numero di particelle di materia fosse sempre necessario un certo numero di particelle di elettricità.</u>

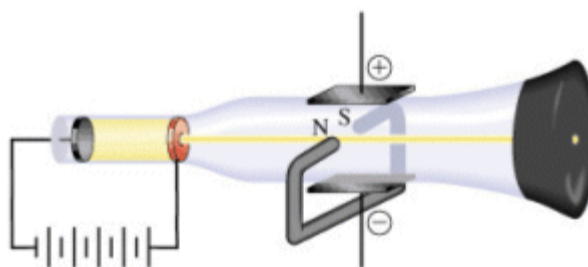
Esperienza di Thomson

A) Un campo magnetico di intensità H devia una particella in movimento ed elettricamente carica con una forza perpendicolare al vettore velocità.

Applicando ad un tubo di Crookes un campo magnetico di intensità **H**, perpendicolare al moto della radiazione catodica, gli elettroni, aventi carica **e** e velocità **v**, sono sottoposti ad una forza **F = Hev** che li costringe a muoversi, all'interno del campo, lungo una traiettoria circolare di raggio **r**. Il valore di r può essere calcolato sulla base della posizione assunta dal punto fluorescente sullo schermo di ZnZ, rispetto alla direzione rettilinea. Poiché F = ma e l'accelerazione centripeta vale a = v^2/r, possiamo scrivere

$$m\frac{v^2}{r} = Hev \quad \text{e quindi} \quad \frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$$

B) Applicando ad un tubo di Crookes un campo elettrico di intensità **E**, gli elettroni di carica **e** vengono deviati verso il polo positivo con una forza **F = Ee**. La forza elettrica risulta sempre perpendicolare alle armature del condensatore e quindi gli elettroni assumono una traiettoria parabolica nel tratto di campo elettrico attraversato.

C) Se ora sottoponiamo il flusso di elettroni contemporaneamente ai due campi di cui regoliamo opportunamente l'intensità in modo che il loro effetto totale sia nullo e gli elettroni si muovano in linea retta, la forza elettrica eguaglierà la forza magnetica

$$Ee = Hev \quad \text{e quindi} \quad v = \frac{E}{H}$$

Sostituendo il valore della velocità v così trovato nella relazione $\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$ si ottiene

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r}$$

L'idea che gli elettroni rappresentassero un costituente fondamentale, comune a tutti gli atomi, venne definitivamente avvalorata dalla determinazione da parte di **Thomson (1897)** del **rapporto carica/massa** (e/m)[9] dell'elettrone.
<u>Il valore così trovato è infatti uguale per tutti gli elettroni e non cambia se si sostituisce il tipo di materia che forma il catodo emittente e il gas presente nell'apparecchiatura</u>.
Tale valore risultava quasi 2000 volte maggiore del corrispondente valore e/m tra carica e massa dello ione idrogeno, misurato tramite elettrolisi.[10] Se supponiamo che la carica e dell'elettrone sia uguale e contraria a quella dello ione idrogeno (al fine di garantire la neutralità dell'atomo di idrogeno), il rapporto tra i due valori diventa automaticamente un rapporto tra masse. Le particelle che formavano i raggi catodici risultarono così sorprendentemente possedere una massa quasi 2000 volte inferiore a quella del più piccolo atomo conosciuto. Si cominciò dunque a ritenere plausibile l'ipotesi che gli atomi non rappresentassero il gradino ultimo della materia, ma potessero anch'essi essere composti di particelle più piccole.

Nell'articolo pubblicato su "Philosophical Magazine", Thomson afferma: "*Così, sotto questo aspetto, nei raggi catodici abbiamo la materia in uno stato nuovo, uno stato in cui la suddivisione è spinta molto più in là che nel normale stato gassoso, uno stato in cui tutta la materia, cioè la materia derivante da fonti diverse come l'Ossigeno, l'Idrogeno etc. è di un unico tipo, essendo essa la sostanza di cui sono costituiti tutti gli elementi chimici*." L'atomo perde per la prima volta la sua indivisibilità e l'elettrone diventa momentaneamente la sostanza prima.

Esperimento di Millikan
Minutissime goccioline d'olio, caricate negativamente con una carica incognita **q** mediante irradiazione con raggi X, vengono immesse tra le armature di un condensatore che produce un campo elettrico di intensità **E**. Ciascuna gocciolina è sottoposta ad una forza elettrica $\mathbf{F_e = Eq}$ ed alla forza peso $\mathbf{F_p = mg}$. Variando opportunamente l'intensità E del campo elettrico è possibile variare la forza elettrica, per una goccia, fino a renderla uguale alla sua forza peso (la goccia rimarrà sospesa in equilibrio).

$$\mathbf{Eq = mg}$$

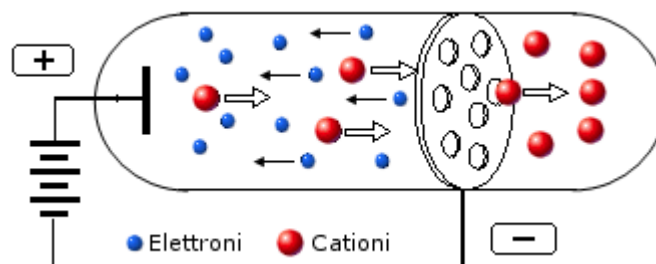
Misurando il diametro della goccia e conoscendo la densità dell'olio, si può calcolare la massa **m** della goccia. L'unica incognita rimane perciò la carica **q**, che viene in tal modo misurata. Tale carica risulta essere, per tutte le gocce, un multiplo intero di 1,6 10^{-19} C, valore che viene assunto come carica elettrica elementare ed associato alla carica dell'elettrone.

Nel **1905 Millikan** dimostrò che la carica elettrica è sempre un multiplo intero di una quantità elementare pari 1,602 10^{-19} Coulomb, carica che si dimostrò appartenere sia al protone che

[9] 1,758 820 150 $\cdot 10^{8}$ C/g
[10] 9,578 833 92 $\cdot 10^{4}$ C/g

all'elettrone[11]. Nota la carica dell'elettrone ed il rapporto e/m fu quindi possibile ricavare il valore assoluto della massa dell'elettrone[12].

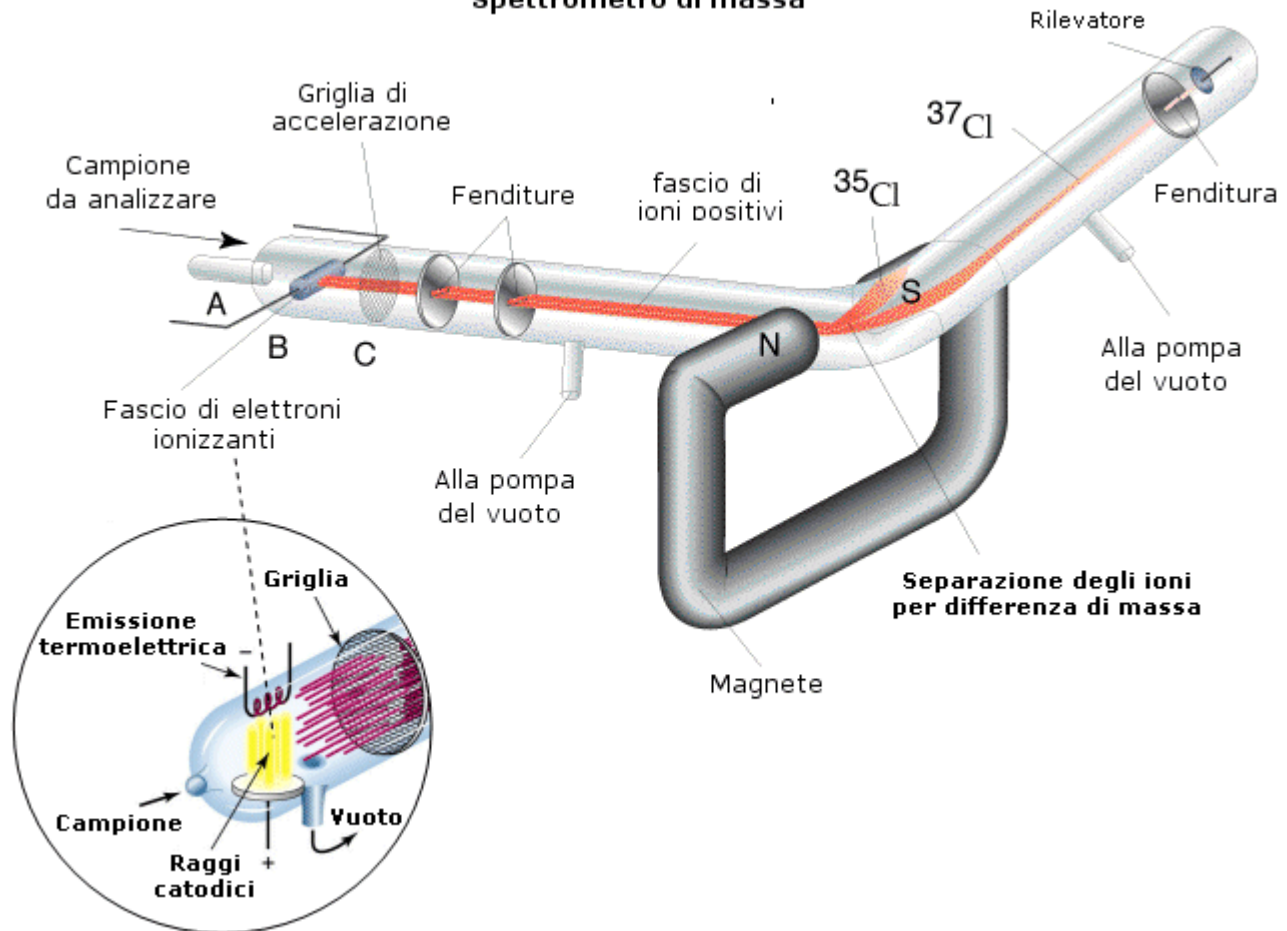
Il fatto che un atomo neutro contenesse al suo interno particelle negative di massa trascurabile rispetto a quella dell'intero atomo, richiedeva naturalmente la presenza di una controparte positiva alla quale associare la maggior parte delle sua massa.

Nel **1886 Goldstein**, usando un tubo a raggi catodici con catodo forato, rilevò dietro al catodo, una luminescenza provocata da radiazioni con movimento opposto a quello dei raggi catodici.. Egli dimostrò che si trattava di particelle cariche positivamente (**raggi canale**). Poiché la massa di tali particelle era diversa a seconda del gas contenuto nel tubo, si ritenne, correttamente,. che gli elettroni che attraversavano il gas, accelerati dalla differenza di potenziale, fossero in grado, urtandoli, di strappare gli elettroni contenuti negli atomi del gas, trasformandoli così in **ioni positivi.**

I cationi generati, attirati dal catodo, andavano a formare i raggi canale. Si dimostrava dunque che l'atomo ormata da particelle negative di piccola massa (elettroni) che neutralizzavano una porzione positiva più massiccia.

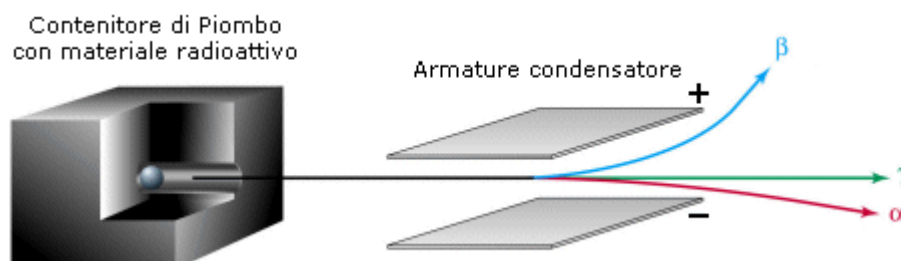
Lo studio dei raggi canale portò in seguito lo stesso **Thomson** nel **1907** a scoprire l'esistenza degli **isotopi**. Sottoponendo i raggi canale a condizioni sperimentali simili a quelle a cui aveva sottoposto gli elettroni per determinarne il rapporto e/m, Thomson scoprì che gli ioni di uno stesso elemento non si distribuivano su di un'unica parabola, ma presentavano diverse traiettorie. Thomson interpretò correttamente i risultati dell'esperimento ipotizzando che all'interno di uno stesso elemento fossero presenti gruppi di atomi aventi le stesse caratteristiche chimiche, ma massa diversa. Erano stati scoperti gli isotopi. Lo strumento utilizzato da Thomson è sostanzialmente analogo all'attuale **spettrografo di massa** che permette oggi di pesare le sostanze chimiche, calcolando inoltre le percentuali relative dei vari isotopi in base all'annerimento relativo della lastra fotografica che vanno a colpire.

[11] 1,602 176 487 $\cdot 10^{-19}$ C
[12] 9,109 382 15 $\cdot 10^{-28}$ g

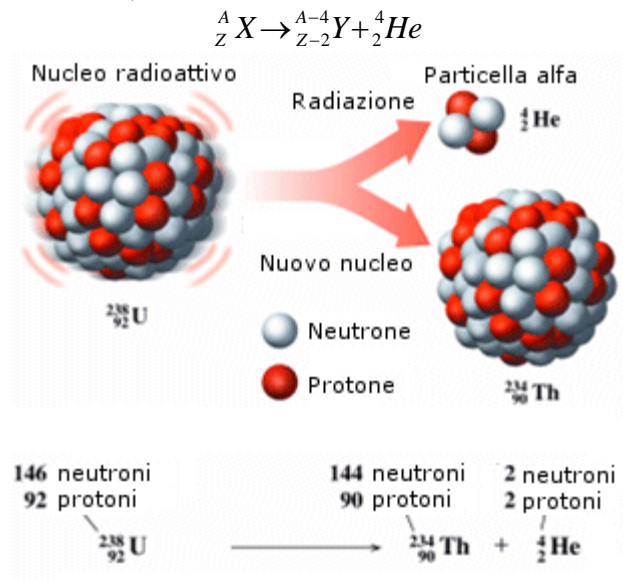
Spettrometro di massa

Rilevatore
Griglia di accelerazione
^{37}Cl
Campione da analizzare
Fenditure
fascio di ioni positivi
^{35}Cl
Fenditura
A
B
C
S
N
Alla pompa del vuoto
Fascio di elettroni ionizzanti
Alla pompa del vuoto
Griglia
Emissione termoelettrica
Separazione degli ioni per differenza di massa
Magnete
Campione
Vuoto
Raggi catodici

L'ipotesi di Prout (1815) secondo la quale gli atomi degli elementi più pesanti erano costituiti da un diverso numero di atomi di Idrogeno (protone), veniva dunque sostanzialmente confermata. In effetti rimanevano però alcune discrepanze apparentemente inspiegabili.
Se prendiamo ad esempio il Carbonio 12, il cui nucleo è composto da 6 protoni e 6 neutroni troviamo che la sua massa complessiva (12 u) è minore della somma delle masse dei suoi nucleoni presi singolarmente. (6·(1,0073 u) + 6·(1,0087 u) = 12,096 u). Tale apparente contraddizione si spiega ammettendo che una parte della massa dei neutroni e dei protoni si sia trasformata in energia di legame, secondo la relazione einsteniana $E = mc^2$, necessaria a tenerli uniti all'interno del nucleo. Tale quantità è chiamata **difetto di massa**.

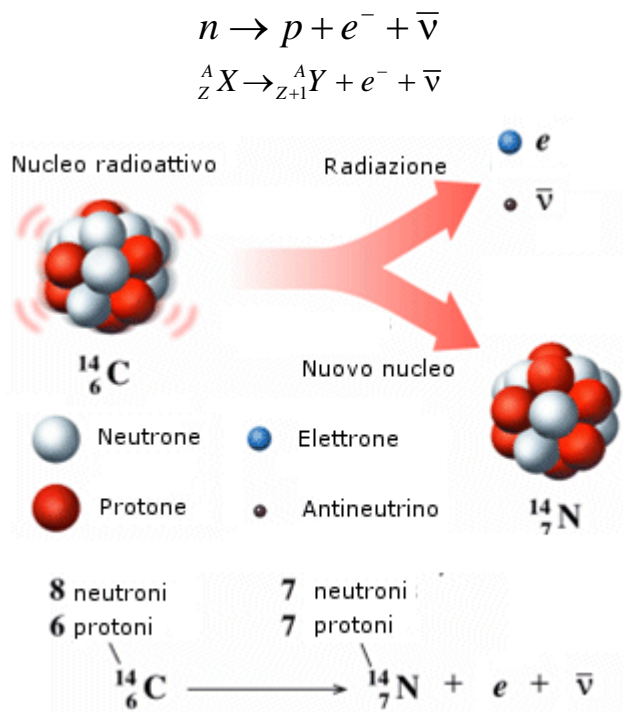
Nel **1896 Henri Becquerel** scoprì casualmente la **radioattività** dell'Uranio. Le sue ricerche vennero proseguite dai **coniugi Curie** e poi da **Rutherford**, il quale per primo nel 1898 riconosce le radiazioni da lui chiamate α (**alfa**) e β (**beta**), emesse da elementi radioattivi.
Ben presto risulta chiaro che le radiazioni beta sono costituite da elettroni come i raggi catodici, mentre per lungo tempo resta oscura la natura delle radiazioni alfa.

Pochi anni più tardi **P. Villard** in Francia scoprì che tra le radiazioni emesse da una sostanza radioattiva ve ne sono di un terzo tipo, chiamate γ (**gamma**), che si riconoscono simili ai raggi X.

Bisogna aspettare il **1904** perché **Rutherford** dimostri che la radiazione alfa è costituita da nuclei di Elio. Lo stesso Rutherford, con la collaborazione di Soddy, fu in grado ben presto di dimostrare che durante l'emissione delle radiazioni alfa e beta, l'elemento radioattivo si trasforma, con un ritmo caratteristico, in un elemento di peso e numero atomico diverso (e quindi in un altro elemento chimico).

Decadimento alfa - Quando un nucleo radioattivo (e quindi instabile) emette una radiazione α, esso si trasforma, o *decade*, nell'elemento che lo precede di due posti nella tabella periodica, a causa della perdita di due protoni (e due neutroni).

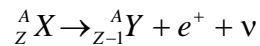
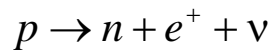
$${}_{Z}^{A}X \rightarrow {}_{Z-2}^{A-4}Y + {}_{2}^{4}He$$

Decadimento β⁻ (beta-meno) Quando un nucleo radioattivo emette una radiazione β^-, esso si trasforma, o *decade*, nell'elemento che lo segue di un posto nella tabella periodica, a causa della trasformazione di un neutrone del suo nucleo in un protone (che rimane nel nucleo), un elettrone e un antineutrino (che si allontanano dal nucleo).

$$n \rightarrow p + e^{-} + \overline{\nu}$$

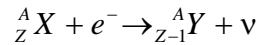
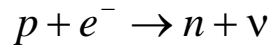
$${}_{Z}^{A}X \rightarrow {}_{Z+1}^{A}Y + e^{-} + \overline{\nu}$$

Decadimento β⁺ (beta-più) Quando un nucleo radioattivo emette una radiazione β^+, esso si trasforma, o *decade*, nell'elemento che lo precede di un posto nella tabella periodica, a causa della trasformazione

di un protone del suo nucleo in un neutrone (che rimane nel nucleo), un positrone ed un neutrino (che si allontanano dal nucleo).

$$p \rightarrow n + e^{+} + \nu$$

$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + e^{+} + \nu$$

Cattura elettronica (cattura K). Si produce quando uno degli elettroni presenti nel guscio più vicino al nucleo (livello K) viene catturato da un protone che si trasforma in un neutrone ed un neutrino

$$p + e^{-} \rightarrow n + \nu$$

$${}^{A}_{Z}X + e^{-} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + \nu$$

2.2 I modelli atomici di Thomson e Rutherford

Agli inizi del '900 vi erano dunque sufficienti elementi per formulare un modello atomico coerente. Nel **1904 J.J. Thomson** ipotizzò che gli atomi fossero costituiti da una massa carica positivamente, uniformemente distribuita, all'interno della quale erano presenti gli elettroni, carichi negativamente, in numero tale da determinare l'equilibrio delle cariche e quindi la neutralità.

Per cercare di chiarire la reale distribuzione delle cariche positive e negative che costituiscono l'atomo è possibile studiare gli effetti di deflessione (**scattering** o **diffusione)** che queste producono su particelle-proiettile dotate di carica. Tale tecnica, oggi divenuta molto comune per sondare la struttura della materia, fu utilizzata per la prima volta proprio sull'atomo, utilizzando come proiettili particelle α e β.

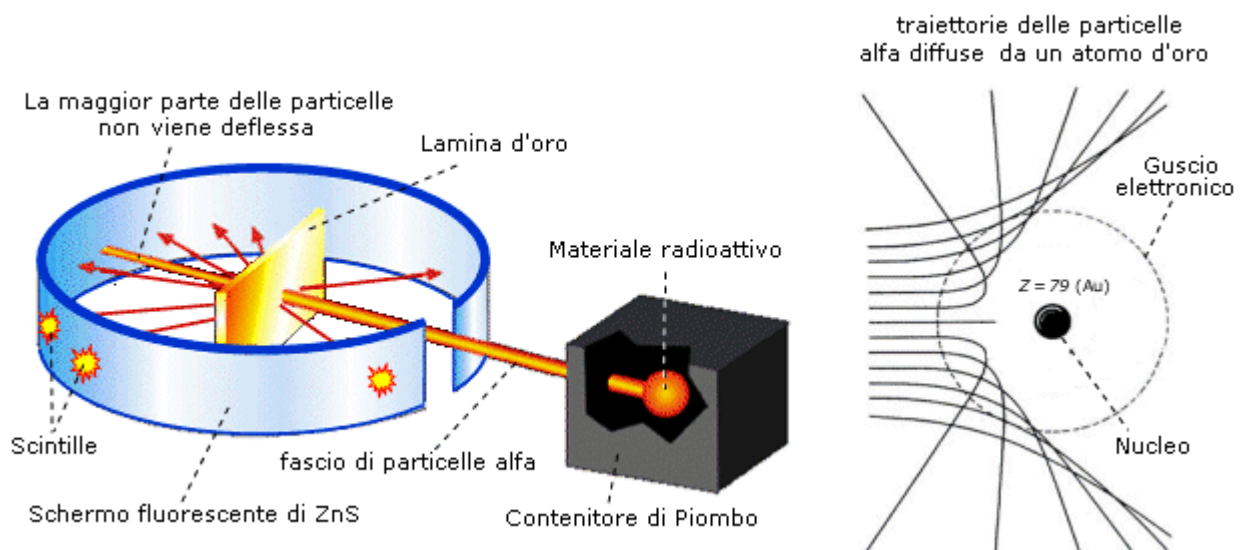
Nel **1911 Rutherford**, a conclusione di una serie di esperimenti di scattering condotti sugli atomi, giunse a modificare profondamente il modello di Thomson

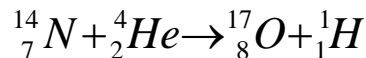
In tali esperimenti vennero fatte collidere particelle α con sottilissimi fogli metallici di oro o platino.

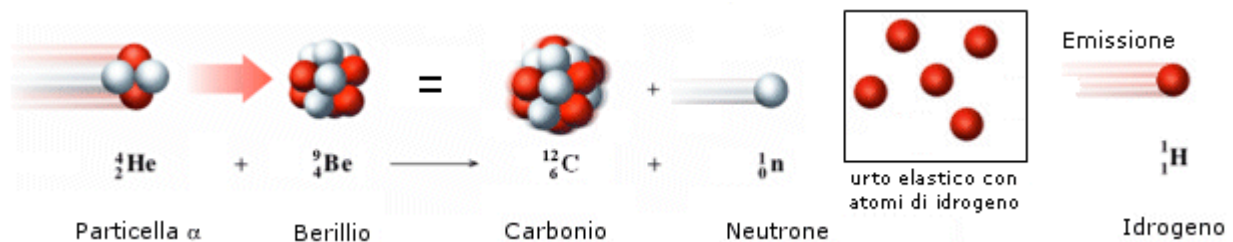
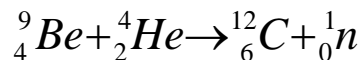
Il loro comportamento risultò sorprendente ed incompatibile con il modello di Thomson: la maggior parte delle particelle attraversava indisturbata il diaframma metallico proseguendo in linea retta, ma alcune particelle subivano vistose deflessioni, in alcuni casi rimbalzando addirittura indietro. Il numero delle particelle deviate risultava correlato al numero atomico degli atomi bombardati.

L'esperienza suggerisce che:

a) La struttura atomica sia estremamente rarefatta, visto l'alto numero di particelle in grado di attraversarla

b) la diffusione sia provocata dalla repulsione tra particelle alfa incidenti ed una carica positiva estremamente concentrata il cui valore cresca al crescere del numero atomico.

Infatti se la carica positiva fosse diffusa, distribuita uniformemente su tutto il volume atomico, le particelle α sarebbero sottoposte sempre ad una forza risultante nulla o quasi nulla, sia passando all'interno di un atomo, sia passando tra gli atomi (è quel che accade utilizzando come proiettili-sonda gli elettroni, i quali attraversano la materia subendo deviazioni molto piccole, a causa della distribuzione più omogenea e diffusa delle cariche negative dell'atomo).
Per giustificare i risultati dei suoi esperimenti, Rutherford propose dunque un nuovo modello atomico, detto **modello planetario** con gli elettroni che andavano a costituire una specie di corteccia esterna al massiccio **nucleo** positivo, in modo da garantire la neutralità a livello macroscopico. Per non cadere nel nucleo, attirati dalla carica positiva in esso presente, gli elettroni negativi dovevano naturalmente possedere un'energia cinetica agente in senso opposto.
Da calcoli effettuati sulle percentuali e sugli angoli di deviazione, Rutherford giunse a calcolare che, mentre l'atomo doveva possedere un diametro dell'ordine di 10^{-8} cm, il nucleo avrebbe dovuto presentare un diametro dell'ordine di 10^{-12} -10^{-13} cm.
Lo stesso Rutherford proporrà in seguito di chiamare **protone** il nucleo dell'elemento più leggero, l'idrogeno. L'esistenza dei protoni venne definitivamente confermata nel 1925 da Blackett, il quale riuscì ad ottenere immagini fotografiche (camera di Wilson) della trasmutazione dell'azoto,
che, colpito da una particella α si trasforma in un nucleo di ossigeno e libera un protone del suo nucleo.

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H $$

Solo molto più tardi (1932) James Chadwick, bombardando il Berillio con particelle α, scoprì che nei nuclei sono presenti anche particelle neutre, aventi una massa dello stesso ordine di grandezza del protone, anche se leggermente superiore, che vennero chiamati **neutroni**[13].

$$ {}^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n $$

La scoperta dei neutroni permise di giustificare completamente l'esistenza degli isotopi, scoperti in precedenza da Thomson. Inoltre permise di classificare gli atomi dei vari elementi in funzione del numero dei protoni presenti nel loro nucleo.
Il modello di Rutherford presentava tuttavia gravi difetti in quanto gli elettroni che ruotano intorno al nucleo dovrebbero perdere energia cinetica sotto forma di emissione di radiazione elettromagnetica, come previsto dalle leggi dell'elettrodinamica, finendo per cadere sul nucleo. Inoltre gli atomi, in opportune condizioni, sono in grado di emettere e assorbire radiazione elettromagnetica secondo modalità che il modello planetario di Rutherford non era in grado di giustificare.
Fu pertanto necessario introdurre un nuovo modello atomico. Ma prima di parlarne è necessario affrontare, sia pur brevemente, il problema della natura della radiazione elettromagnetica e dei fenomeni di interazione che essa manifesta con la materia.

---

[13] Bombardando il Berillio con particelle alfa esso emetteva una radiazione invisibile, che non veniva in alcun modo deflessa da campi magnetici o elettrici, il cui unico effetto era di provocare l'emissione da parte di un bersaglio di paraffina, contro cui era diretta, di protoni. Applicando semplicemente il principio di conservazione dell'energia e della quantità di moto e supponendo elastici gli urti tra le particelle, Chadwick fu in grado di calcolare la massa dei neutroni

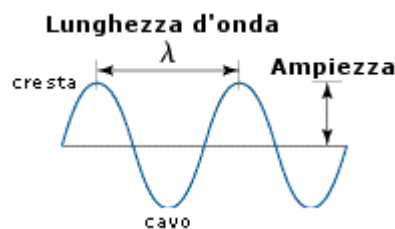
3 La radiazione elettromagnetica

Oggi noi consideriamo la luce visibile un tipo particolare di radiazione elettromagnetica, ma i fisici hanno dibattuto per lungo tempo sulla questione.

3.1 Modello ondulatorio e corpuscolare a confronto

La disputa intorno alla natura della luce nasce in pratica nel '600 e tra i protagonisti troviamo il grande Newton ed il fisico olandese suo contemporaneo, C. Huygens (1629-1695).

Newton, sostenitore della teoria atomica, riteneva che anche la luce fosse formata da particelle propagantesi in tutte le direzioni in linea retta, soggette alle leggi della meccanica che, come egli stesso aveva scoperto, governavano tutti i corpi materiali.

Huygens riteneva invece (*Traitè de la lumiere*, 1690) che la luce fosse un fenomeno ondulatorio, simile alle onde sonore che fanno vibrare l'aria o alle onde di energia meccanica che increspano la superficie dell'acqua.

Attraverso il suo modello ondulatorio Huygens riuscì a spiegare i fenomeni di riflessione e quelli di rifrazione, supponendo correttamente che la velocità della luce diminuisse passando da un mezzo meno denso ad uno più denso (ad esempio aria/acqua). Ritenendo che anche la luce, come il suono, fosse una vibrazione meccanica, Huygens ammise l'esistenza di un ipotetico mezzo elastico che chiamò **etere**, onnipresente nello spazio, al fine di giustificare la propagazione della luce nel vuoto e attraverso i mezzi trasparenti (come l'acqua ed il vetro), dove l'aria non era presente.

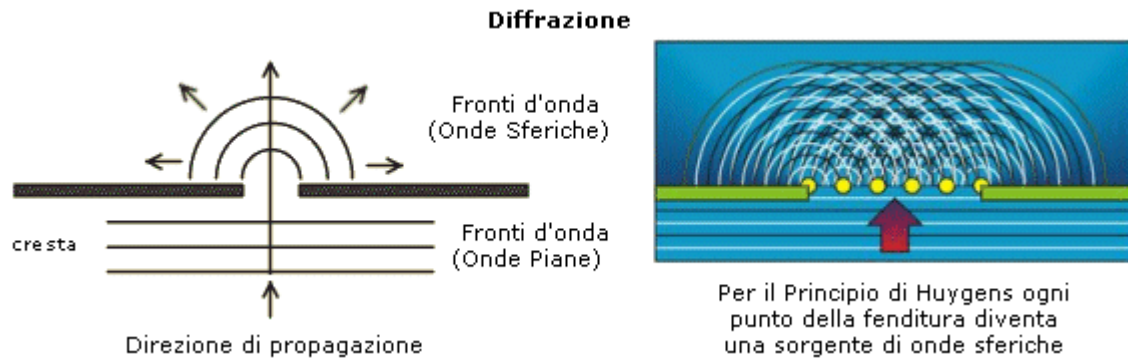
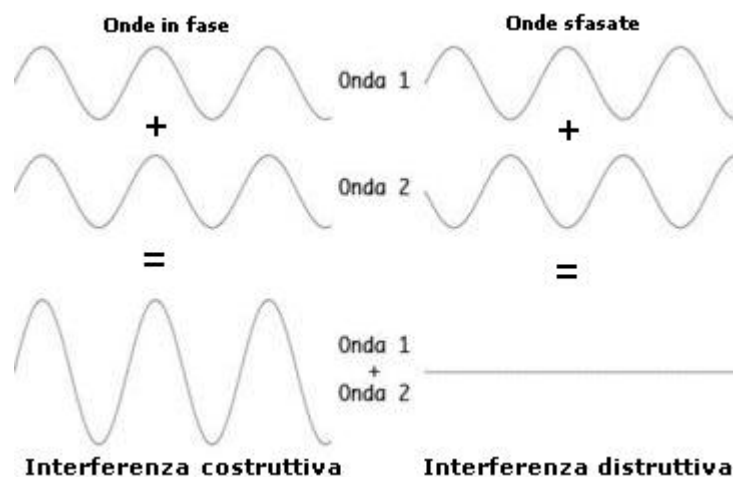
Anche Newton poté, d'altra parte, spiegare la maggior parte dei fenomeni luminosi allora noti attraverso il suo modello corpuscolare. La spiegazione della rifrazione in termine di particelle in moto permise ad esempio di ottenere la legge di Snell, ma costringeva Newton ad ipotizzare che le particelle, maggiormente attirate dal mezzo più denso, viaggiassero in questo più velocemente.

Entrambi i modelli erano in grado di giustificare, in prima approssimazione, il comportamento dei raggi luminosi, ma Newton aveva ragione nel contestare ad Huygens il fatto che, se la luce fosse stata un fenomeno ondulatorio, avrebbe dovuto aggirare gli ostacoli, come faceva il suono.

Ciò che caratterizza inequivocabilmente qualsiasi evento ondulatorio sono infatti i fenomeni di rifrazione, diffrazione e di interferenza.

La **rifrazione** è il fenomeno per cui un’onda subisce una deviazione rispetto alla sua direzione iniziale quando attraversa la superficie di separazione tra due sostanze in cui viaggia a velocità diversa.

La **diffrazione** è il fenomeno per cui un'onda devia quando incontra un'apertura o un ostacolo avente dimensioni dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (esempi di diffrazione sono i raggi

luminosi che si formano quando filtriamo una sorgente luminosa tra le ciglia socchiuse o quando riusciamo ad udire egualmente un suono da una porta aperta anche senza vedere la sorgente sonora).

L'**interferenza** è quel fenomeno per il quale due onde incontrandosi si intensificano o si indeboliscono a seconda che si sovrappongano cresta con cresta o cresta con cavo, sommando algebricamente la loro ampiezza (un esempio di interferenza si ha quando due onde d'acqua di pari grandezza si scontrano da direzioni opposte e per un breve attimo 'scompaiono' in corrispondenza alla sovrapposizione del cavo dell'una con la cresta dell'altra).

In realtà la risposta all'obiezione newtoniana era già presente al tempo di Huygens in un'opera di un monaco italiano, **F.G. Grimaldi**, pubblicata postuma nel **1665**. Grimaldi era infatti riuscito a scorgere per la prima volta le frange di interferenza[14].
Impiegando una sorgente luminosa puntiforme e osservando attentamente su di uno schermo l'ombra di un bastone, constatò che la linea di separazione fra ombra e luce non era netta, ma presentava un certo numero di linee parallele, alternativamente chiare e scure.
Ma il lavoro di Grimaldi non ebbe alcun effetto sulla disputa ed il problema rimase praticamente in sospeso, finché, nella prima metà dell'800, non vennero raccolte prove schiaccianti a favore del modello ondulatorio di Huygens.

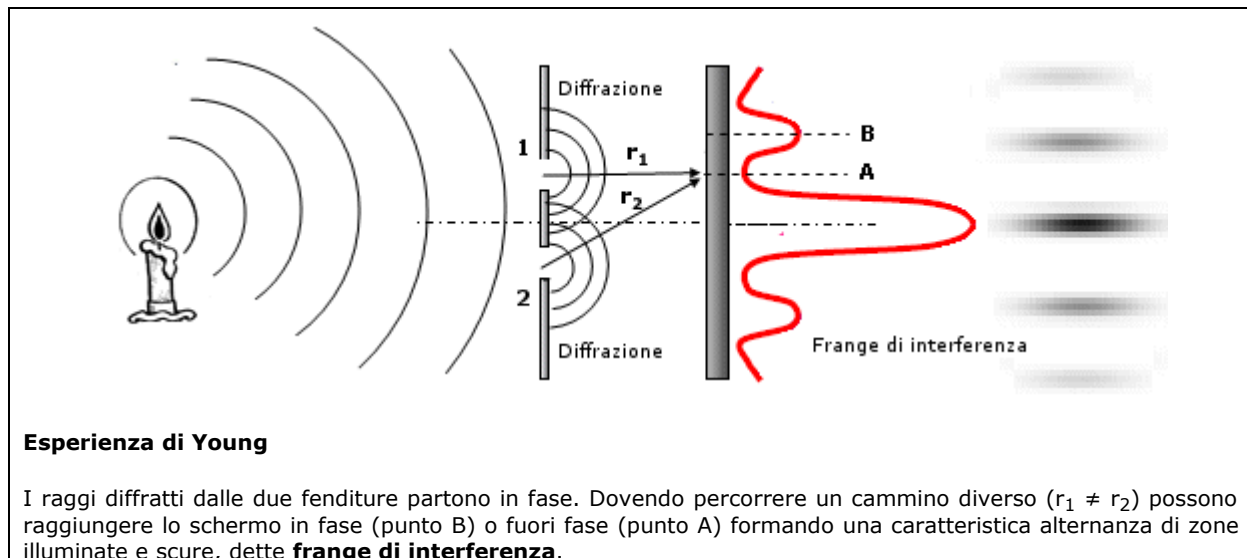
---

[14]Facendo incidere un fascio luminoso su di una parete munita di un forellino (o una fenditura) avente diametro dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce incidente, l'immagine che appare su di uno schermo è formata di anelli concentrici luminosi e oscuri (o linee parallele se fenditura). L'effetto è caratteristico dei fenomeni ondulatori e si spiega tenendo presente che i vari punti della fenditura possono tutti considerarsi per il principio di Huygens come una sorgente di onde secondarie in fase. Tali onde devono percorrere distanze diverse per giungere allo schermo. Quelle che arrivano in fase si sommano (interferenza costruttiva), mentre quelle che arrivano in opposizione di fase si annullano (interferenza distruttiva)

3.2 Le onde elettromagnetiche

Nel **1801 Thomas Young** (1773-1829) compì in Inghilterra un esperimento rimasto famoso.
Egli costruì una sorgente luminosa puntiforme facendo passare la luce di una candela attraverso un minuscolo foro praticato su di un foglio di stagno. Al di là di questo primo foglio ne pose un secondo con due piccoli fori, dietro ai quali mise un schermo. Ora se la luce si propagasse rigorosamente in linea retta si otterrebbero sullo schermo due punti luminosi, lungo le rette congiungenti il primo foro con gli altri due. In realtà grazie al fenomeno di diffrazione i due pennelli di luce si allargano e formano due macchie di luce circolari che si sovrappongono sullo schermo. Osservando questa regione di sovrapposizione Young si accorse che essa era solcata da linee sottili chiare e scure che chiamò frange di interferenza.

Esperienza di Young

I raggi diffratti dalle due fenditure partono in fase. Dovendo percorrere un cammino diverso ($r_1 \neq r_2$) possono raggiungere lo schermo in fase (punto B) o fuori fase (punto A) formando una caratteristica alternanza di zone illuminate e scure, dette **frange di interferenza**.

Le esperienze di Young vennero riprese da **A. Fresnel** (1788-1827), il quale riuscì a dimostrare che la teoria ondulatoria permetteva di spiegare tutti i particolari delle frange di diffrazione e di interferenza.
Fresnel portò un altro importante contributo alla teoria ondulatoria della luce. Riprendendo un suggerimento di Young, egli dimostrò che tutte le caratteristiche della luce polarizzata[15] e dell'ottica cristallina trovavano una spiegazione se si supponeva che la vibrazione luminosa nell'onda fosse trasversale, cioè perpendicolare alla direzione di propagazione, mentre la vibrazione sonora nell'aria è longitudinale, cioè parallela alla direzione di propagazione del suono.
Questa conclusione di Fresnel incontrò molte resistenze tra i suoi contemporanei, perché costringeva a ritenere l'etere dotato di proprietà contraddittorie. Se infatti si ammetteva che le vibrazioni luminose dell'etere fossero di natura meccanica, come quelle sonore, esso avrebbe dovuto essere fine e duttile per penetrare in tutti gli interstizi dei corpi trasparenti (visto che la luce si propaga in essi) e contemporaneamente rigido ed incomprimibile, per essere incapace di trasmettere vibrazioni longitudinali (il suono non si propaga infatti nel vuoto dove dovrebbe essere presente l'etere).

Nel **1865** da **James Clerk Maxwell** (1831-1879) dimostrò che la vibrazione della luce non era di natura meccanica, ma di natura elettromagnetica, sintetizzando in un lavoro teorico le precedenti osservazioni sperimentali di Oersted e di Faraday sul magnetismo e l'elettricità.

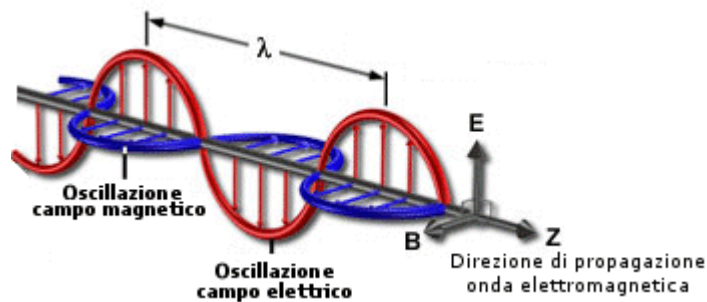
Nel **1820** il fisico danese Hans Christian **Oersted** aveva scoperta che un magnete ed un filo percorso da corrente elettrica si attirano o si respingono reciprocamente (in relazione al verso della corrente o del magnete))
Nel **1831** Michael **Faraday** trovò che un magnete in movimento esercita una forza su di una carica elettrica ferma costringendola a muoversi (**induzione elettromagnetica**).

Evidentemente le cariche elettriche in movimento sono in grado di generare forze magnetiche e, viceversa, i magneti in movimento producono forze elettriche.

---

[15] Nel 1809 Etienne Malus aveva scoperto la polarizzazione della luce per riflessione e J.D. Arago aveva dimostrato che il fenomeno era identico a quello ottenuto per doppia riflessione attraverso un cristallo di Spato d'Islanda.

Maxwell interpretò tali risultati servendosi del calcolo differenziale, e quindi esclusivamente per via teorica, utilizzando il concetto, introdotto da Faraday di **campo di forza**[16]
Quando un magnete o una carica elettrica si muovono, ovviamente il campo di forze ad esse associato varia la sua intensità. Maxwell riuscì a dimostrare che un campo elettrico la cui intensità varia con il tempo, produce nello spazio circostante un campo magnetico anch'esso di intensità variabile nel tempo. Il campo magnetico, variando di intensità, induce a sua volta un campo elettrico variabile e così via.

In conclusione la perturbazione iniziale del campo non rimane confinata nel punto iniziale, ma si propaga nello spazio come campi di forze elettriche e magnetiche concatenati la cui intensità varia nel tempo con andamento ondulatorio: un'**onda elettromagnetica** oscillante nello spazio e nel tempo.

La teoria di Maxwell permette anche di ottenere, sempre per via teorica la velocità di propagazione dell'onda elettromagnetica attraverso la relazione:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_o \cdot \mu_o}}$$

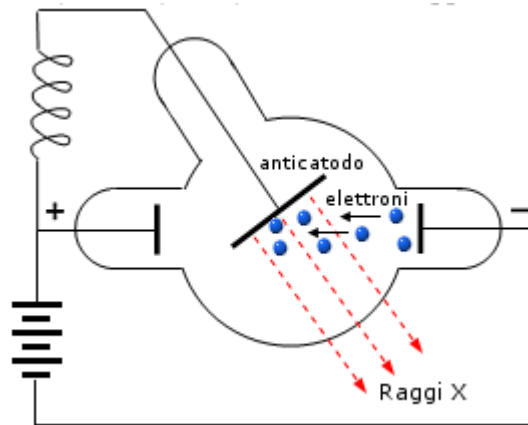
Dove ε_o è la **costante dielettrica del vuoto** e μ_o la **permeabilità magnetica del vuoto**. Il valore ottenuto da tale relazione è di 300.000 km/s.
La straordinaria coincidenza tra la velocità delle onde elettromagnetiche e quella della luce (calcolata dall'astronomo danese Ole Christensen **Romer** nel 1675) suggerì a Maxwell l'ipotesi, in seguito verificata da Hertz, che la luce non fosse altro che una radiazione elettromagnetica di particolare lunghezza d'onda.
Il formalismo matematico della teoria di Maxwell implicava inoltre che l'onda elettromagnetica fosse prodotta da campi elettrici e magnetici aventi direzione ortogonale tra loro e contemporaneamente perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda stessa: si dimostrava perciò che la luce era un fenomeno ondulatorio costituito da onde trasversali.

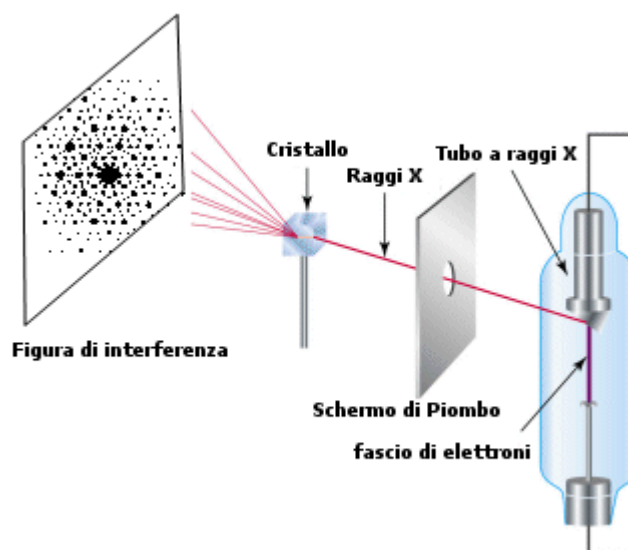
Nel **1888** Heinrich **Hertz** fornì una straordinaria conferma alla teoria elettromagnetica di Maxwell, producendo per la prima volta delle onde elettromagnetiche di elevata lunghezza d'onda, scoperta che dette l'avvio allo sviluppo della radiofonia.
Egli non poté vedere lo sviluppo della radiofonia, ma le sue scoperte gli permisero di affermare che "*Se qualcosa è stabilito con certezza in fisica, questo è la natura ondulatoria della luce*"
Ironia del destino volle che l'anno prima Hertz avesse scoperto l'effetto fotoelettrico, un fenomeno inspiegabile tramite la teoria elettromagnetica classica e che pose le premesse per il suo superamento.

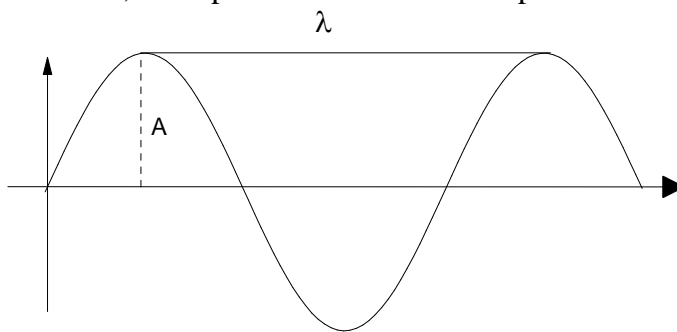
La teoria ondulatoria doveva tuttavia conoscere ancora un grande trionfo con la spiegazione nel 1912 della natura elettromagnetica dei raggi X.

---

[16]Un campo di forza è un una distribuzione di forze nello spazio. Ad esempio un campo elettrico è dato dalla distribuzione dei vettori forza intorno ad una carica Q che agiscono su di una ipotetica carica di prova di 1 C

Nel **1895 W.K. Roentgen**, aveva osservato che, ponendo di fronte al catodo di un tubo di Crookes un ostacolo di natura metallica, detto anticatodo, quest'ultimo si trasformava in una sorgente di radiazioni estremamente penetranti, che non venivano deviate né da un campo elettrico né da un campo magnetico ed erano in grado di impressionare lastre fotografiche. Esse presero il nome di **raggi X** o **raggi Roentgen**.

L'impossibilità di deviarli mediante campi elettrici e magnetici ed il fatto che si propagassero nello spazio con la velocità della luce avevano indotto i fisici a pensare che si trattasse di radiazione elettromagnetica. Ma tutti gli sforzi fatti per rifrangerli, diffrangerli e produrre frange di interferenza rimasero senza risultati fino al **1912**.
In quell'anno **Max von Laue** ebbe l'idea di utilizzare come reticolo di diffrazione un cristallo. Gli atomi e le molecole che formavano il reticolo cristallino risultarono essere sufficientemente vicini da formare fenditure dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione X.
L'esperimento di von Laue ebbe una doppia valenza:
a) stabilì la natura ondulatoria dei raggi Roentgen
b) costituì una ulteriore conferma della natura particellare della materia e delle dimensioni atomiche.

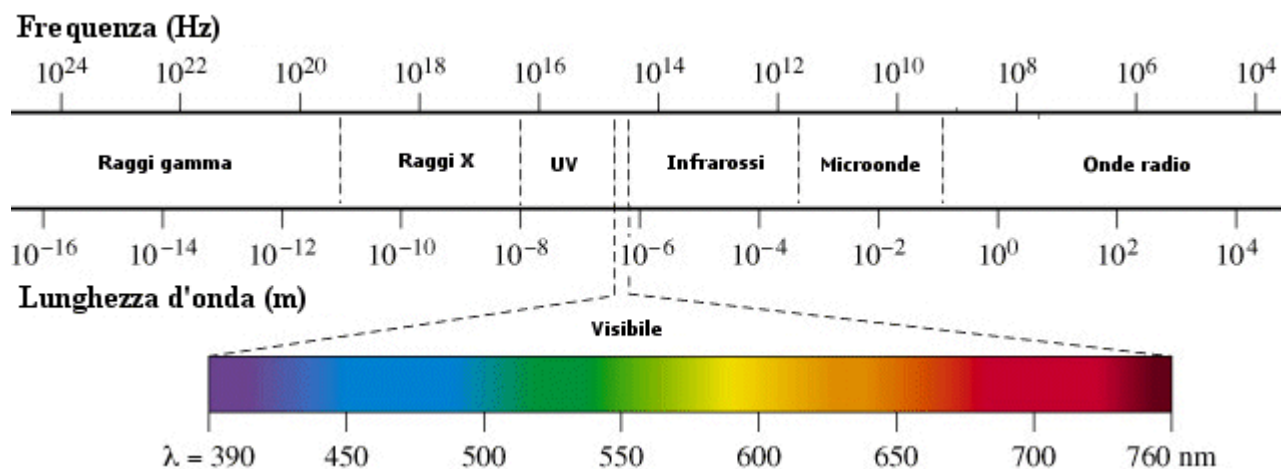
Inoltre la tecnica messa a punto, oggi nota come **diffrattometria a raggi X**, diventò un potente strumento per indagare la struttura della materia. Dalle figure di interferenza prodotte dai raggi X nell'attraversare la materia si può infatti risalire alle posizioni relative degli atomi al suo interno (cristallografia, strutture molecolari complesse: proteine ed acidi nucleici).

3.3 I parametri di un’onda e lo spettro elettromagnetico

Essendo dunque la luce un fenomeno ondulatorio, cioè un fenomeno che si riproduce identico a se stesso un gran numero di volte, se ne possono definire alcuni parametri caratteristici.

Lunghezza d'onda e Ampiezza

Si definisce **lunghezza d'onda** (λ) la distanza, misurata in cm, che separa due creste successive.
Si definisce **periodo** (T) il tempo, misurato in s, che intercorre tra due creste successive.
Naturalmente il rapporto tra lo spazio percorso (λ) ed il tempo (T) necessario a percorrerlo ci fornisce la velocità (c) della radiazione elettromagnetica.
Poiché c = 300.000 km/s è una costante se ne deduce che λ e T sono direttamente proporzionali.
Il numero di creste che passa davanti all'osservatore nell'unità di tempo dipende dalla lunghezza d'onda. Minore è la lunghezza d'onda maggiore è il numero di creste osservate al secondo.

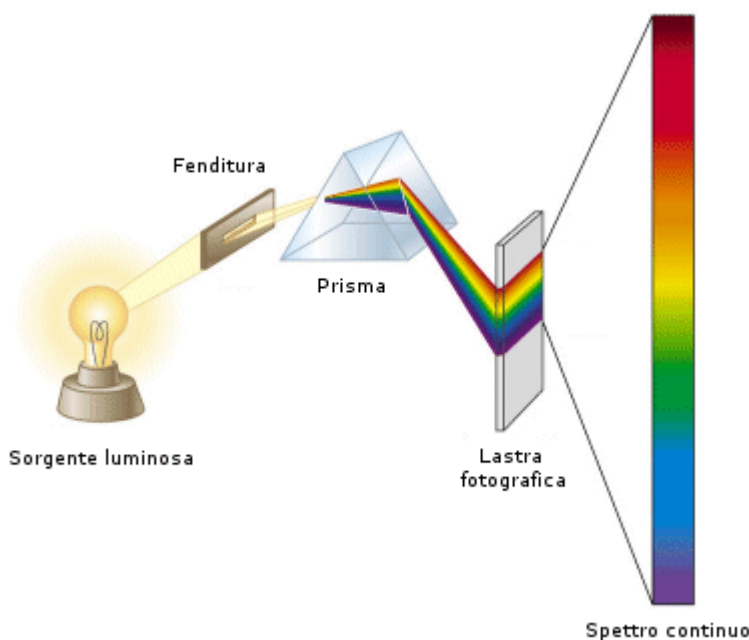
Si definisce **frequenza** (ν) il numero di creste che vengono osservate al secondo. La frequenza si calcola come reciproco del periodo (1/T) e si misura in cicli/s o hertz (1 Hz = 1 vibrazione al secondo).
Si definisce **numero d’onde** (o numero d’onda) $\tilde{\nu}$ il reciproco della lunghezza d’onda $1/\lambda$.
Si definisce infine **ampiezza** A dell’onda il valore della sua ordinata.
Si tenga presente che un fenomeno ondulatorio è sempre associato ad un trasporto di **energia** il cui valore è proporzionale al quadrato dell’ampiezza.
Le relazioni fondamentali che legano tali variabili sono:

$$c = \lambda / T \qquad\qquad c = \lambda\nu$$

Le onde elettromagnetiche sono state classificate in base alla lunghezza d'onda (o, il che è lo stesso, in base alla frequenza). La classificazione di tutte le onde elettromagnetiche in funzione della lunghezza d'onda espressa in cm (ma sono frequenti come unità di misura anche il metro, l'Ångström e il micron) è detta **spettro elettromagnetico**.
Le onde elettromagnetiche che il nostro occhio riesce a vedere rappresentano solo una piccola porzione dell'intero spettro, compresa tra $\lambda = 0{,}76\ \mu$ (rosso) e $\lambda = 0{,}39\ \mu$ (violetto).
Noi percepiamo ciascuna lunghezza d'onda all'interno di tale intervallo, detto spettro visibile, come un colore diverso. Quello a maggior lunghezza d'onda è appunto il rosso, poi arancione, giallo, verde, blu e violetto quelli a lunghezze d'onda via via minori.
Le onde elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda maggiore sono classificate come infrarosso, microonde, onde radar e onde radio.
Le onde con lunghezza d'onda inferiore sono classificate come ultravioletto, raggi X, raggi gamma.
Le onde elettromagnetiche trasportano energia. L'energia portata da ciascuna radiazione è inversamente proporzionale alla sua lunghezza d'onda. Ciò significa che la luce rossa è ad esempio meno energetica di quella blu.

3.4 Spettri di emissione e di assorbimento

Attraverso una tecnica detta **spettroscopia** è possibile suddividere una radiazione composta da onde elettromagnetiche di diversa lunghezza d'onda (ad esempio la luce bianca proveniente dal sole), nelle sue componenti, dette **radiazioni monocromatiche**. Il risultato di tale scomposizione è una serie di **righe**, ciascuna corrispondente ad una singola lunghezza d'onda, le quali costituiscono uno spettro.
Si distinguono due tipi di spettri: 1) di emissione 2) di assorbimento.

Spettri di emissione
Si formano ogniqualvolta la materia emette radiazione elettromagnetica. Si distinguono in spettri di emissione continui e spettri di emissione a righe.

Spettro di emissione continuo
Se si esamina allo spettroscopio la radiazione proveniente da un corpo liquido o solido a qualsiasi temperatura, essa forma uno spettro continuo, in cui sono presenti tutte le radiazioni monocromatiche in una serie continua. L'intensità delle righe luminose cresce da sinistra a destra e, raggiunto un massimo in corrispondenza di una certa lunghezza d'onda, decresce.

Costruendo un diagramma che abbia in ascissa le lunghezze d'onda crescenti ed in ordinata l'intensità luminosa si ottiene una curva tipica, detta **curva di corpo nero**[17], che non dipende dalla natura chimica del materiale emittente, ma è funzione solo della temperatura di emissione.

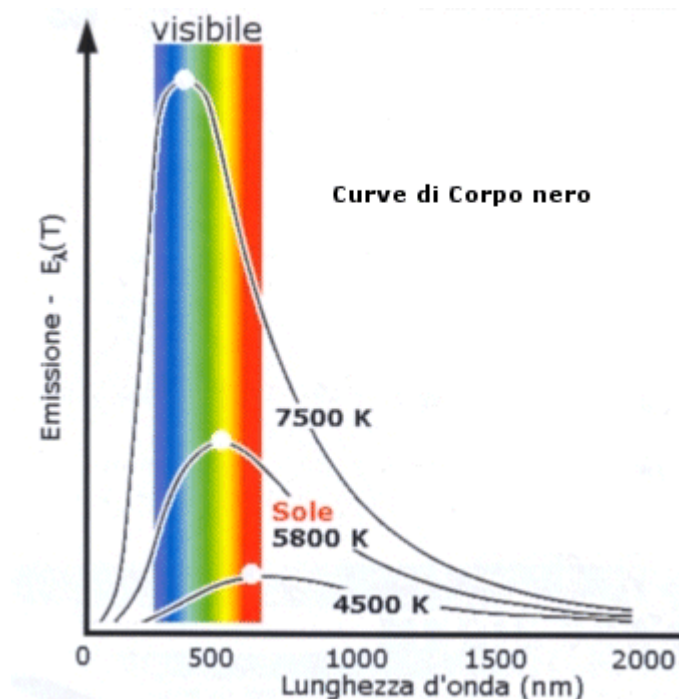
La lunghezza d'onda in corrispondenza della quale si ha la massima intensità luminosa dipende solo dalla temperatura del corpo emittente. Diminuendo la temperatura la curva, e quindi il massimo della curva, slittano verso destra, cioè verso le lunghezze d'onda maggiori e viceversa.
La posizione del massimo è ricavabile in base alla **legge dello spostamento di Wien** (1894).

$$\lambda_{max}\,T = K$$

dove K vale 0,290 cm K

Temperatura e lunghezza d'onda di massima emissione risultano dunque inversamente proporzionali. È per questo motivo che un corpo portato ad alta temperatura (ad esempio una sbarra di ferro) ci appare prima rosso, poi giallo, poi bianco azzurro.
Il sole ad esempio ci appare giallo perché il giallo è la lunghezza d'onda di massima emissione di un corpo avente una temperatura superficiale di circa 6.000 K.

Per temperature molto basse il massimo di emissione non cade più nella banda del visibile, ma si sposta nella zona dell'infrarosso fino a raggiungere, per temperature bassissime, le microonde o addirittura le onde radio.

Naturalmente un corpo a maggior temperatura deve emettere complessivamente anche una maggior quantità di energia per unità di tempo. Quindi diminuendo la temperatura del corpo emittente la curva non solo si sposta verso destra, ma si abbassa. L'area compresa al di sotto della curva (integrale della funzione) rappresenta infatti l'energia totale emessa nell'unità di tempo e per unità di superficie radiante.

[17]In fisica è detto corpo nero un radiatore integrale, cioè un corpo che riemetta completamente tutta l'energia assorbita. Un corpo nero è naturalmente un'astrazione, ma è possibile approssimarsi ad esso con una scatola di metallo le cui pareti interne sono rivestite di fuliggine, provvista di un foro

La relazione che descrive la variazione di energia emessa in funzione della temperatura assoluta del corpo emittente è detta **legge di Stefan-Boltzmann** (1879).

$$E = \sigma T^4$$

Dove σ (sigma) è la costante di Stefan_Boltzmann. Sia la legge di Stefan-Boltzmann che quella di Wien non descrivono però completamente il comportamento di un corpo nero. Per tutta la seconda metà dell'ottocento l'obiettivo di grandi fisici quali Kirchoff, Bartoli, Stefan, Boltzmann, Wien, Rayleigh, era di trovare l'espressione matematica generale della funzione

$$E = f(\lambda, T)$$

che fosse in accordo con i dati sperimentali.
Purtroppo applicando le equazioni di Maxwell e le leggi della fisica classica si ottenevano sempre relazioni matematiche in netto contrasto con i dati sperimentali[18].
Quello del corpo nero rimase un problema irrisolto per tutto l'Ottocento ed uno scoglio insuperato per il modello ondulatorio della luce proposto da Maxwell.

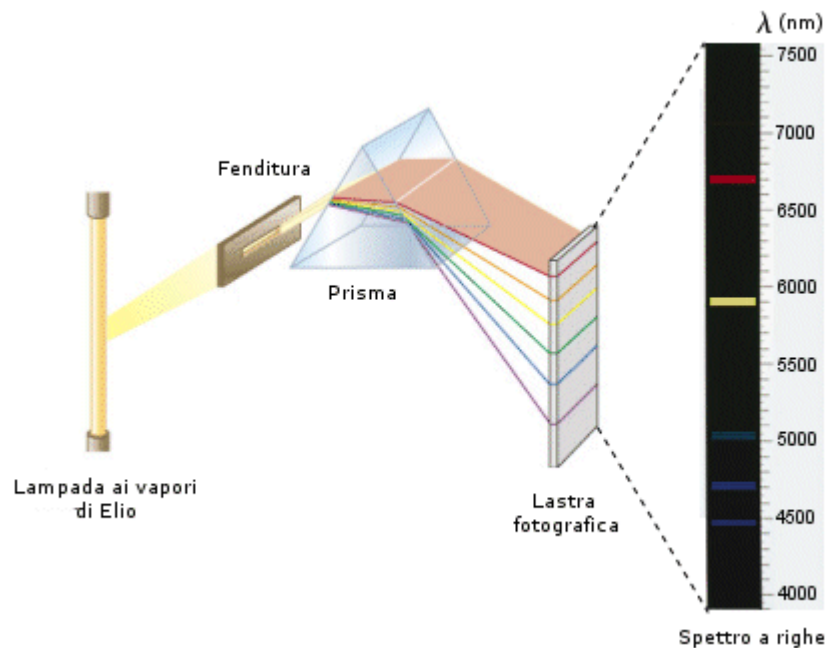
IL CUBO DI JEANS E LA CATASTROFE ULTRAVIOLETTA
Un famoso esperimento ideale, suggerito da Jeans, contribuì a mettere definitivamente la parola fine alla ricerca di una interpretazione classica del problema del corpo nero.
Alla fine dell'800 la fisica classica aveva raggiunto una struttura che allora appariva praticamente definitiva. Essa si reggeva in pratica su tre pilastri: la meccanica newtoniana sistematizzata da Lagrange, l'elettromagnetismo di Maxwell e la termodinamica classica (Carnot, Clausius).
Sia la termodinamica che l'elettromagnetismo aspiravano a ridursi alla meccanica classica, il cui rigoroso determinismo appariva il fondamento stesso della conoscenza scientifica.
Fu proprio dal tentativo di ridurre le leggi della termodinamica classica a quelle della meccanica che, nella seconda metà dell'Ottocento, nacque la meccanica statistica, ad opera dello stesso Maxwell, di Boltzmann e Gibbs.
Ciò che a noi interessa qui è il cosiddetto **principio di equipartizione dell'energia**. Applicando tale principio alla curva di corpo nero, si giunge al risultato paradossale che l'energia di un corpo emittente si dovrebbe distribuire in modo uniforme tra tutte le lunghezze d'onda di emissione. Ciò produce un risultato assolutamente non conforme ai dati sperimentali e nel suo esperimento ideale Jeans dimostrò proprio l'inapplicabilità del principio di equipartizione dell'energia alla risoluzione del problema del corpo nero.
Egli immaginò un cubo le cui pareti interne fossero rivestite di specchi ideali, in grado cioè di riflettere il 100% della radiazione incidente, contenente piccolissime particelle di carbone in grado di assorbire e riemettere tutta la radiazione presente nel cubo (in pratica minuscoli "corpi neri", aventi il compito di favorire gli scambi energetici tra vibrazioni di diversa lunghezza d'onda).

Se immaginiamo ora di introdurre una radiazione luminosa e di richiudere immediatamente la scatola, dovremmo attenderci che, per il principio di equipartizione, l'energia si distribuisca in parti uguali fra tutti i sistemi componenti (si suddivida in parti uguali tra tutte le lunghezze d'onda possibili).
Ora, se il cubo ha spigolo pari a L, le lunghezze d'onda compatibili con esso (senza che avvenga interferenza distruttiva) sono 2L, 2L/2, 2L/3, 2L/4, 2L/5 etc .
Ciò significa che mentre esiste un limite superiore alle possibili lunghezze d'onda, non ne esiste uno inferiore. Perciò se noi immettiamo nel cubo una radiazione rossa dobbiamo attenderci che questa cominci a trasformarsi, attraverso una fitta serie di assorbimenti e riemissioni ad opera del pulviscolo carbonioso, in luce verde, blu, ultravioletta, radiazione x e gamma. Tale fenomeno dovrebbe avvenire in certa misura anche nei normali forni di cucina e nelle fornaci, aprendo i quali dovremmo essere investiti da una letale radiazione a breve lunghezza d'onda.
Per molti anni dopo la pubblicazione di questo articolo di Jeans nessun fisico fu in grado di spiegare questo paradossale risultato.

---

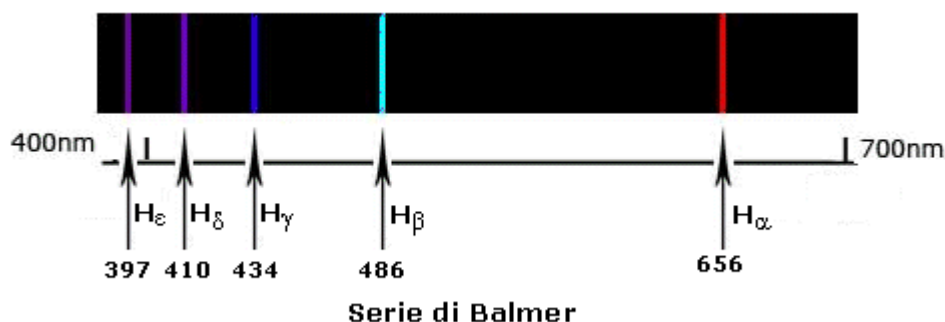
[18]Relazione di Wien $E = \frac{\alpha}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{\beta}{\lambda T}}$ con α e β costanti. Relazione di Rayleigh-Jeans $E = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot KT$ con K costante

Spettro di emissione a righe

Un gas o un vapore riscaldato emette una radiazione discontinua, formata solo da poche componenti monocromatiche. Tale radiazione scomposta dallo spettrografo produce uno spettro sul quale righe luminose sono separate da ampie bande oscure. Gli spettri a righe dipendono esclusivamente dalla natura chimica del materiale emittente. Ciascun elemento, ciascun composto chimico emette uno spettro a righe caratteristico, con righe di particolare lunghezza d'onda ed intensità, tanto che oggi la spettroscopia viene utilizzata per effettuare analisi chimiche.

Anche il significato da attribuire alle righe spettrali rappresentò per tutta la seconda metà dell'ottocento un problema che la teoria elettromagnetica non fu in grado di risolvere.
Nel **1855 J. Balmer**, studiando le righe emesse dall'idrogeno, scoprì una relazione matematica che permetteva di ottenere il **numero d'onde** $\tilde{\nu}$ (reciproco della lunghezza d'onda) delle singole righe spettrali.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

con m = 3,4,5,6.... ed R_H **costante di Rydberg** per l'idrogeno. Se la lunghezza d'onda è misurata in cm la costante di Rydberg per l'idrogeno vale

$$R_H = 10.973.731,568\ 527\ m^{-1}$$

La relazione di Balmer può essere generalizzata sostituendo al numero 2 un intero n minore di m.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

In tal modo, è possibile prevedere per l'idrogeno l'esistenza, oltre alle 4 righe nel visibile (una nel rosso, una nell'azzurro e due nel blu-violetto), anche altre serie, una nell'ultravioletto (serie di **Lyman** per n = 1) e 3 nell'infrarosso (serie di **Paschen** per n = 3; serie di **Brackett** per n = 4; serie di **Pfund** per n = 5), in seguito scoperte.
Naturalmente la relazione di Balmer non era in grado di spiegare perché si producessero le righe spettrali, ma solo di calcolarne la lunghezza d'onda.

Spettri di assorbimento
Quando la radiazione continua proveniente da un corpo solido o liquido passa attraverso un gas od un vapore, si constata che allo spettro continuo mancano certe radiazioni monocromatiche, le quali sono state assorbite dal gas interposto.

In pratica si riscontra che i gas ed i vapori assorbono le stesse radiazioni monocromatiche che emettono (**legge di Kirchhoff 1859**), per cui lo spettro di assorbimento risulta l'esatto negativo dello spettro di emissione a righe. Le righe nere degli spettri di assorbimento sono dette **righe di Fraunhofer**, il quale le osservò per la prima volta (1815) nello spettro solare.

3.5 I quanti di radiazione: fotoni
In definitiva, nonostante gli eccezionali risultati ottenuti, la teoria ondulatoria della luce, non era in grado di dar ragione di tre problemi: lo spettro di emissione del corpo nero, gli spettri a righe, l'effetto fotoelettrico.

La svolta si ebbe nel Natale del 1900, quando **Max Planck** ebbe un'intuizione che, come ebbe a dire egli stesso, fu più un atto di disperazione che una vera e propria scoperta scientifica.
Nel tentativo di trovare una equazione che descrivesse correttamente la curva di corpo nero, Planck propose che le onde elettromagnetiche non potessero essere emesse da un radiatore ad un ritmo arbitrario e continuo, ma solo sotto forma di pacchetti d'onde che egli chiamò **quanti**.
Ogni quanto possedeva una certa quantità di energia che dipendeva dalla lunghezza d'onda della luce, secondo la relazione:

$$E = h\nu$$

dove ν è la frequenza della radiazione e h è una nuova costante, detta **costante di Planck**[19].

---
[19] 6.626 068 96 10^{-34} Js

Dalla relazione appare evidente come un quanto di luce rossa possa contenere meno energia di un quanto di luce blu. In tal modo un corpo emittente ad una certa temperatura potrebbe avere energia sufficiente per emettere quanti di luce infrarossa o gialla, ma potrebbe non avere sufficiente energia per emettere neppure un quanto di radiazione X o gamma. In tal modo ad alte frequenze il numero di quanti emessi si ridurrebbe drasticamente (e ciò spiegherebbe ad esempio il paradosso di Jeans).
La cosa incredibile fu che la curva di corpo nero così calcolata era in perfetto accordo con i dati sperimentali[20].

L'introduzione della costante di Planck che inizialmente poteva sembrare più che altro un espediente per salvare i fenomeni, risultò invece portare con sé una serie di novità sconcertanti e rivoluzionarie all'interno della fisica. Con essa nasce quella parte della fisica moderna che va sotto il nome di **meccanica quantistica** e di cui avremo modo di parlare in seguito.

Planck non portò alle estreme conseguenze il concetto di *quanto di radiazione*. Si limitò semplicemente a verificare che nel caso particolare in cui la materia emetteva radiazione non lo faceva come un flusso continuo, secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico, ma, per qualche misterioso motivo, attraverso scariche di particelle di energia dette quanti. L'ipotesi quantistica di Planck ruppe definitivamente con l'idea del continuo per l'energia.

La luce non poteva dunque più essere considerata semplicemente un fenomeno ondulatorio, visto che, almeno in questo caso particolare, i fisici erano costretti a descriverne il comportamento attraverso un modello corpuscolare. D'altra parte il modello corpuscolare quantistico era inapplicabile per spiegare fenomeni tipicamente ondulatori come la diffrazione e l'interferenza.

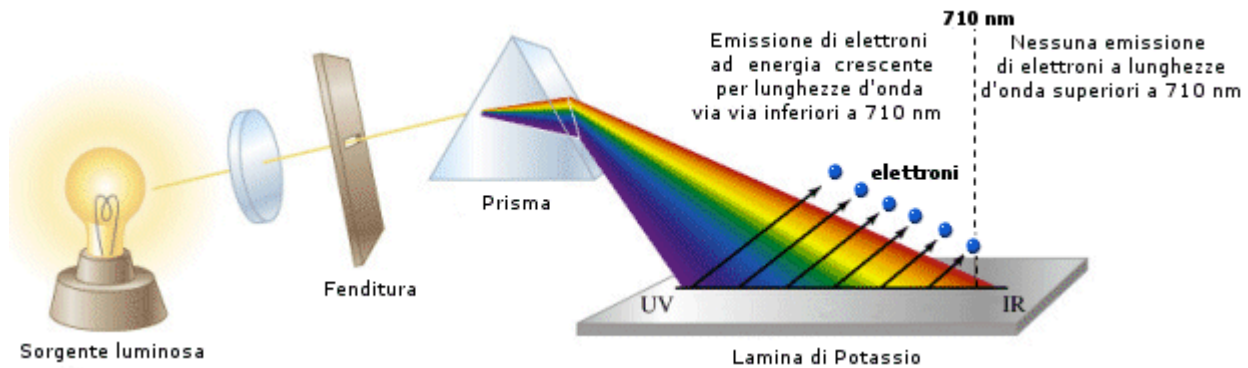
Nasce l'idea di un **comportamento duale** della luce, la quale richiede due modelli, apparentemente in reciproca contraddizione, per essere descritta. Si utilizza il modello ondulatorio per descrivere i fenomeni di propagazione della radiazione elettromagnetica. Si utilizza il modello corpuscolare per descrivere i fenomeni di interazione con la materia (emissione ed assorbimento).

Pochi anni più tardi, nel **1905 Einstein** confermò la descrizione quantistica della radiazione, utilizzando l'ipotesi di Planck per spiegare l'**effetto fotoelettrico**, fenomeno inspiegabile sulla base della teoria ondulatoria.

EFFETTO FOTOELETTRICO
L'effetto fotoelettrico, scoperto da Hertz, consiste nell'emissione da parte di un metallo di elettroni quando venga colpito da radiazione elettromagnetica di una certa lunghezza d'onda, tipica per ogni metallo. Partendo dal presupposto che l'onda incidente ceda parte della sua energia agli elettroni del metallo, aumentandone in tal modo l'energia cinetica fino ad estrarli e applicando dunque la teoria elettromagnetica classica a questo fenomeno ci si attende che gli elettroni vengano strappati da qualsiasi radiazione purché sufficientemente intensa. In altre parole il modello elettromagnetico prevede che usando luce di qualsiasi colore e cominciando ad aumentarne l'intensità si arriverà ad un punto in cui gli elettroni avranno energia sufficiente per uscire dal metallo. Aumentando ulteriormente l'intensità luminosa gli elettroni dovrebbero uscire con maggiore energia cinetica. L'effetto fotoelettrico avveniva invece con caratteristiche completamente diverse.

- Gli elettroni cominciano ad uscire solo quando il metallo viene investito da una radiazione avente una ben precisa lunghezza d'onda (*frequenza di soglia*). Utilizzando luce di maggior lunghezza d'onda, anche se molto intensa, non si ottiene alcun effetto.
- Utilizzando luce di giusta lunghezza d'onda ed aumentandone l'intensità non si ottiene la fuoriuscita di elettroni più energetici, ma di un maggior numero di elettroni aventi sempre la stessa energia cinetica
- Utilizzando luce di lunghezza d'onda inferiore a quella di soglia si ottiene la fuoriuscita di elettroni più energetici.

---

[20] relazione di Planck $E = \frac{8\pi}{\lambda^5} \cdot \frac{hc}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}$ o, ricordando che c = λν, $E = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ con k costante di Boltzmann e c velocità della luce

Tale comportamento risultava refrattario ad ogni tentativo di spiegazione che utilizzasse il modello classico. Einstein suggerì dunque di trattare la radiazione che colpiva gli elettroni come particelle di energia $E = h\nu$, che egli chiamò **fotoni.** Detto W il lavoro necessario per estrarre un elettrone dall'atomo, solo i pacchetti di energia per i quali vale $\mathbf{h\nu = w}$ saranno in grado di estrarre gli elettroni.
Aumentando l'intensità luminosa di una radiazione a bassa frequenza, costituita da fotoni non sufficientemente energetici, non si fa che aumentare il numero di fotoni incidenti. Ma ciascuno di essi è sempre troppo debole per estrarre gli elettroni.

Effetto fotoelettrico 1) Gli elettroni vengono emessi dal catodo fotoemittente e registrati dall'amperometro solo se la luce utilizzata supera una certa frequenza di soglia ν_s tale per cui l'energia di ciascun fotone $\mathbf{E = h\nu_s}$ sia almeno pari (o maggiore) del lavoro di estrazione **w**. $\mathbf{h\nu \geq w}$	Fotone incidente $E = h\nu_s$ Elettrone emesso – + Tensione variabile Amperometro
2) Utilizzando luce di frequenza di soglia ν_s ed aumentandone progressivamente l'intensità il metallo fotoemittente (catodo) verrà colpito da un maggior numero di fotoni aventi sempre la medesima energia. Il catodo emetterà pertanto un maggior numero di elettroni che l'amperometro registrerà come un aumento di intensità di corrente elettrica.	2 fotoni incidenti $E = h\nu_s$ 2 elettroni emessi – + Tensione variabile aumento intensità corrente Amperometro

3) Utilizzando radiazione di frequenza maggiore di quella di soglia ν_s, il metallo viene colpito da fotoni di energia più elevata $\mathbf{E > h\nu_s}$ e ciascun elettrone verrà pertanto estratto con maggior energia cinetica pari a $$\tfrac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_S$$	Fotone incidente più energetico $E > h\nu_S$ Elettrone emesso con maggior energia − + Tensione variabile Amperometro
4) L'energia dell'elettrone estratto può essere determinata facendo variare la tensione **V** che deve essere applicata per bloccarne il movimento e mandare a zero l'amperometro in modo che $$E = \tfrac{1}{2} mv^2 = V e$$Si ottiene una retta di equazione $$E = V e = h\nu - h\nu_S$$con l'energia **E** degli elettroni in funzione della frequenza ν della radiazione usata per illuminarli. La retta ha pendenza **h**. Variando il tipo di metallo varia il valore del termine noto $\mathbf{h\nu_s}$ (che rappresenta il lavoro di estrazione **w**, caratteristico per ogni metallo) e quindi l'intersezione con gli assi, mentre la pendenza rimane costante. La determinazione sperimentale di tali rette per i diversi metalli rappresenta uno dei metodi utilizzati per la misura della costante h di Planck.	$E = V e$ Energia elettroni Cesio Sodio $5{,}2 \times 10^{14}$ $5{,}6 \times 10^{14}$ Frequenza radiazione (Hz)

Il lavoro di Einstein mise in evidenza il fatto che la radiazione mostrava un comportamento corpuscolare non solo nei fenomeni di emissione, ma anche in quelli di assorbimento.

Il lavoro sull'effetto fotoelettrico è uno dei tre articoli, fondamentali per la fisica del '900, che Einstein pubblicò nel 1905 nel 17° volume degli *Annalen der Physik*.
Gli altri due trattavano della relatività speciale e del **moto browniano**. Quest'ultimo fu un problema che allora non ricevette l'attenzione dovuta, visto l'enorme impressione prodotta dalla teoria della relatività. Ma in esso vi era in pratica la prova dell'esistenza degli atomi.

Nonostante fosse stato fino ad allora raccolto un numero notevolissimo di dati che confortavano l'ipotesi atomica (il numero di Avogadro era stato ad esempio calcolato in una ventina di modi diversi, dando sempre lo stesso risultato), questa sembrava sfuggire a qualsiasi verifica diretta.
Verso la seconda metà dell'Ottocento la maggior parte dei fisici sotto l'influenza della filosofia positivista pensava che la fisica potesse e dovesse evitare qualunque ipotesi sulla struttura della materia.
Fisici positivisti come Pierre Duhem, Wilhelm Ostwald ed Ernst Mach, ritenevano che la scienza dovesse limitarsi ad interpretare solo i fenomeni constatabili direttamente attraverso i sensi, senza costruire modelli che non potessero avere un supporto empirico ed intuitivo.
Tuttavia l'atomismo aveva acquistato nella seconda metà dell'Ottocento consistenza scientifica grazie al lavoro di chimici e cristallografi. Abbiamo già detto di come l'ipotesi atomica si era rivelata utile per descrivere le reazioni chimiche conformemente alle quantità di materia messe in gioco. I cristallografi R.J.Hauy e, poi, R.Bravais interpretarono le proprietà dei cristalli attraverso l'idea di un giustapposizione ordinata e regolare di elementi puntiformi a formare reticoli geometrici.
La stessa meccanica statistica fondò tutti i suoi brillanti risultati sul presupposto che i gas fossero formati da un numero enorme di particelle in moto disordinato.

Per dimostrare l'esistenza degli atomi Einstein si ricollegò ad una osservazione fatta dal botanico inglese **Robert Brown**, il quale aveva verificato che i granelli di polline presenti in sospensione nell'aria o nell'acqua, osservati al microscopio, presentano uno strano moto disordinato, con rapidi cambi di direzione (moto browniano). Einstein dimostrò, utilizzando la meccanica statistica, che il moto browniano poteva facilmente essere spiegato ipotizzando che i granelli di polline fossero bombardati dalle molecole del mezzo in costante agitazione termica.

La prova decisiva sulla natura corpuscolare della luce si ebbe nel **1923** quando venne scoperto l'**effetto Compton**, in cui i fotoni si comportano a tutti gli effetti come particelle, scambiando quantità di moto nell'urto con gli elettroni. La quantità di moto di una particella è p = mv, mentre la **quantità di moto di un fotone** p_γ, che non possiede massa, si calcola eguagliando la relazione di Einstein $E = mc^2$ con la relazione quantistica dell'energia E = hν ed, esplicitando mc, si ottiene

$$p_\gamma = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

EFFETTO COMPTON

Compton aveva intuito che gli elettroni più esterni di un atomo erano debolmente legati e, se colpiti da proiettili sufficientemente energetici, potevano essere considerati pressoché liberi.

Egli utilizzò come proiettili fotoni appartenenti a radiazione X, quindi molto energetici. Quando la radiazione X passa attraverso la materia essa viene diffusa in tutte le direzioni ed emerge con frequenza tanto minore quanto maggiore è l'angolo di diffusione.

Si può facilmente interpretare il fenomeno in termini di teoria dei quanti.
Quando il fotone X di energia E = hν urta un elettrone gli cede una parte della sua energia e quindi della sua quantità di moto, emergendo con un energia e quindi con una frequenza minore È = hν'.
L'urto tra il fotone e l'elettrone può essere trattato come un normale urto elastico tra due sfere rigide.

L'elettrone, supposto fermo, viene deviato e si può facilmente verificare che la quantità di moto acquistata dall'elettrone (poiché l'elettrone può acquistare velocità molto elevate è necessario usare l'espressione relativistica della quantità di moto) è pari a quella persa dal fotone.

Nel caso avvenga una collisione frontale la sfera ferma (elettrone) verrà scagliata ad alta velocità nella direzione dell'urto, mentre la sfera incidente (fotone X) perderà una notevole frazione della sua quantità di moto.
Nel caso di un urto obliquo la sfera incidente (fotone X) perderà minore quantità di moto a favore della sfera ferma e subirà una piccola deviazione rispetto alla direzione dell'urto.

Nel caso di un urto di striscio la perdita di energia del fotone sarà minima e minima la deviazione rispetto alla sua traiettoria.
Si tenga presente che mentre per l'elettrone, che possiede massa, la quantità di moto vale p = mv, per il fotone che possiede solo energia è necessario utilizzare la relazione di Einstein $E = mc^2$ per calcolare la quantità di moto. Eguagliando tale relazione con la relazione quantistica E = hν si ottiene la quantità di moto del fotone

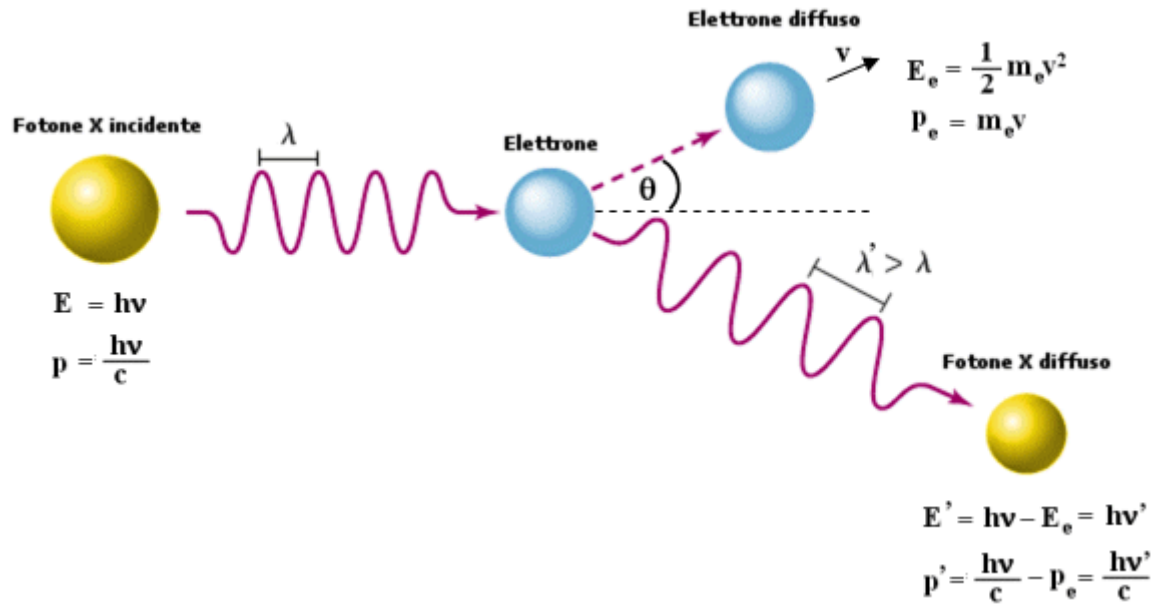
$$p = mc = h\nu/c$$

Naturalmente la quantità di moto del fotone deviato sarà minore di quella iniziale, e tale diminuzione può essere direttamente verificata in termini di diminuzione della frequenza, visto che h e c sono due costanti.

$$p' = h\nu'/c$$

Effetto compton

Quando i fotoni X ad alta energia investono la materia vengon diffusi in tutte le direzioni. La perdita di energia di ciascun fotone diffuso è tanto maggiore, quanto maggiore è l'angolo θ di diffusione. Applicando i principi di conservazione dell'energia e della quantità di moto e trattando l'urto tra fotone incidente ed elettrone come perfettamente elastico, è possibile giungere alla seguente relazione tra la lunghezza d'onda del fotone diffuso λ' e la lunghezza d'onda del fotone incidente λ

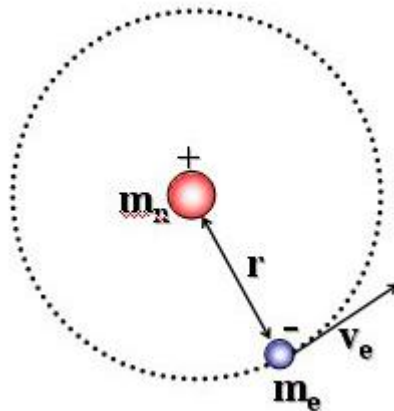
$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta)$$

4 Modelli atomici quantistici semiclassici

Come abbiamo già avuto modo di dire il modello planetario di Rutherford risultava in contraddizione con i principi dell'elettrodinamica classica e doveva pertanto essere corretto. Rimaneva inoltre ancora irrisolto il problema degli spettri a righe, la cui soluzione appariva con molta probabilità legata proprio alla struttura atomica.
Visto il successo ottenuto nella risoluzione del problema del corpo nero e dell'effetto fotoelettrico, attraverso l'introduzione nel formalismo matematico della costante di Planck, **Bohr** decise di tentare la stessa strada anche per risolvere il problema degli spettri a righe.

4.1 Il modello atomico di Bohr

Preso in considerazione l'atomo di Idrogeno, Bohr introdusse alcune ipotesi in modo da far intervenire all'interno della struttura atomica la costante h.

1ª ipotesi

Esiste uno **stato stazionario** dell'atomo caratterizzato da particolari **orbite circolari** lungo le quali gli elettroni si muovono senza emettere radiazioni elettromagnetiche. Gli elettroni che percorrono tali **orbite stazionarie** possiedono una certa quantità ben definita di energia detta **livello energetico** dell'orbita.

Essendo gli elettroni in equilibrio in tali orbite la forza centrifuga ($\frac{mv^2}{r}$) deve eguagliare la forza di attrazione coulombiana $k\frac{Ze^2}{r^2}$ tra l'elettrone negativo ed il suo nucleo, contenente Z protoni con carica pari alla carica e dell'elettrone.[21] Per l'Idrogeno Z = 1 e la relazione diventa

$$\frac{mv^2}{r} = k\frac{e^2}{r^2}$$

da cui si ricava il raggio

$$1) \qquad r = \frac{ke^2}{mv^2}$$

---

[21] Utilizzando il sistema di unità di misura cgs, la costante di proporzionalità k vale $k = \frac{1}{4\pi \cdot \varepsilon_o} = 1\ (dyn^1 \cdot cm^2 \cdot \mathrm{u.e.s.}^{-2})$

e la carica dell'elettrone, espressa in u.e.s., vale e = $4{,}80296 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.
Nel Sistema Internazionale k = $8{,}98755179\ 10^9$ ($N\ m^2\ C^{-2}$).

2ª ipotesi

A questo punto Bohr impose, del tutto arbitrariamente una **condizione di quantizzazione**. Tra le infinite orbite che soddisfano la 1) sono permesse solo quelle che soddisfano la seguente relazione

$$2) \qquad mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

dove **mvr** è il momento della quantità di moto dell'elettrone in orbita attorno al suo nucleo, detto anche **momento angolare orbitale**. **h/2π** prende il nome di **costante di Planck normalizzata** e viene spesso indicata con $\hbar$ (**acca tagliato**) ed **n** è un numero intero positivo, detto **numero quantico principale**. In pratica Bohr impone una condizione di quantizzazione del momento angolare, che si rivelerà in seguito fondamentale e caratteristica di qualsiasi corpo rotante.

Tale condizione si esprime dicendo che il momento angolare dell'elettrone deve essere un multiplo intero di acca tagliato.

Il momento angolare quantizzato condiziona i valori che possono assumere **il raggio delle orbite** e l'**energia totale** (cinetica + potenziale) o **livello energetico,** che l'elettrone possiede.

Raggi e livelli energetici risultano pertanto anch'essi quantizzati in funzione di n.

Raggio quantizzato: Dalla condizione di quantizzazione del momento angolare si ricava la velocità che sostituita nella 1) fornisce la relazione quantistica del raggio

$$r = n^2 \cdot 5{,}292 \cdot 10^{-11} m$$

per n = 1
r = 5,292 10^{-11} m (= 52,92 pm = 0,5292 Å) è il raggio della orbita circolare più vicina al nucleo dell'Idrogeno ed è detto **raggio di Bohr** (a_o)[22].

In fisica atomica il raggio di Bohr $\mathbf{a_o}$ viene utilizzato come unità di misura di lunghezza e denominato **bohr**.

1 bohr = 5,291772 10^{-11} m

Energia quantizzata (livello energetico): L'energia associata ad un elettrone in moto su di un'orbita quantizzata si calcola come somma dell'energia cinetica ($\frac{1}{2}mv^2$) e dell'energia potenziale ($-k\frac{e^2}{r}$). Se esplicitiamo dalla 1) la quantità $mv^2 = k\frac{e^2}{r}$ e la sostituiamo nell'espressione dell'energia cinetica, l'energia totale vale

$$E = k\frac{e^2}{2r} - k\frac{e^2}{r} = -k\frac{e^2}{2r}$$

Sostituendo r con il valore quantizzato del raggio si ottiene[23]

$$E = -\frac{2{,}180 \cdot 10^{-18} J}{n^2} = -\frac{13{,}6\ eV}{n^2}$$

pari a –13,61 n^{-2} eV.[24]

---

[22] a_o = 5,2917720859 10^{-11} m
[23] 2,1798719 10^{-18} J

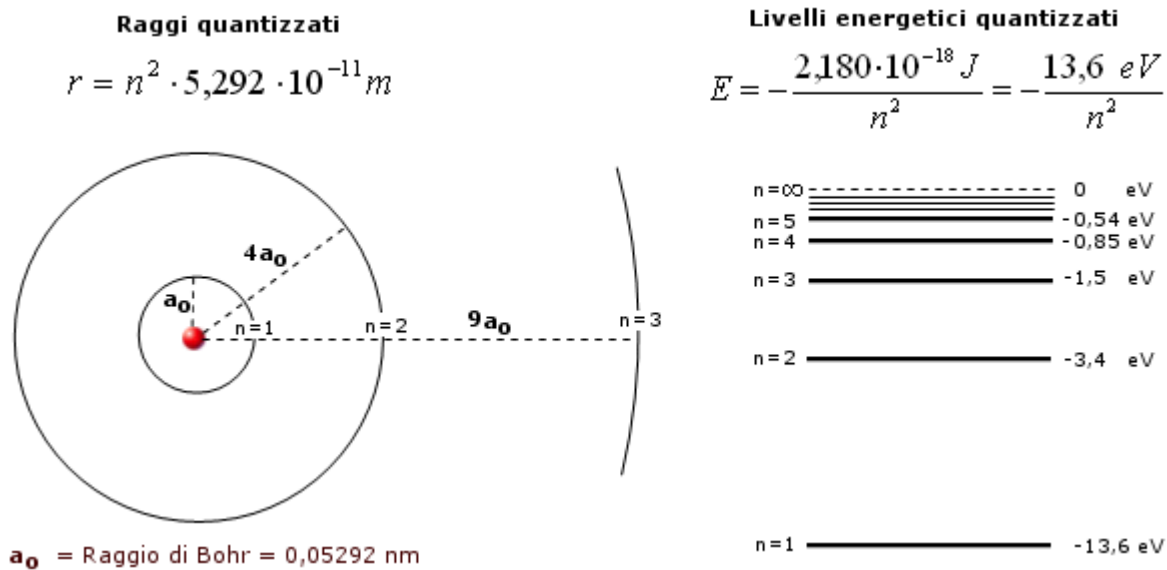
Il valore negativo dell'energia deriva dalla convenzione di porre pari a zero l'energia potenziale dell'elettrone a distanza infinita.

Per n = 1 l'elettrone si trova nello stato di minima energia possibile, detto **stato fondamentale**. Gli stati caratterizzati da n > 1 si dicono **stati eccitati**.

In fisica atomica l'energia potenziale coulombiana dell'elettrone nella prima orbita di Bohr viene utilizzata come unità di misura di energia e denominata **hartree** (in onore del fisico inglese Douglas Rayner Hartree).
.

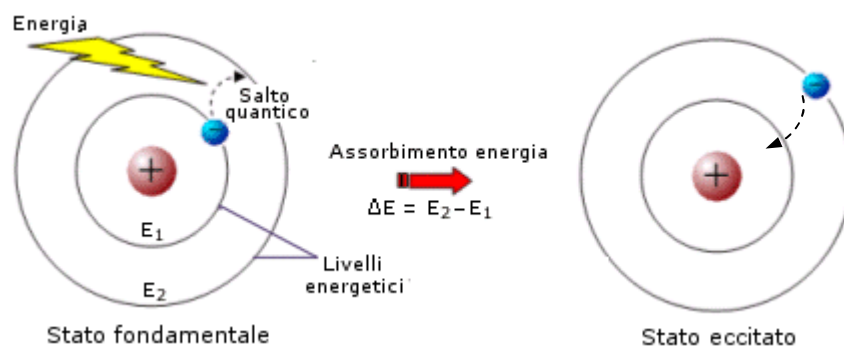
$$E = -k\frac{e^2}{a_0} = -8{,}98755 \cdot 10^9 \cdot \frac{\left(1{,}602 \cdot 10^{-19}\right)^2}{5{,}291772 \cdot 10^{-11}} = -4{,}359 \cdot 10^{-18}\ J$$

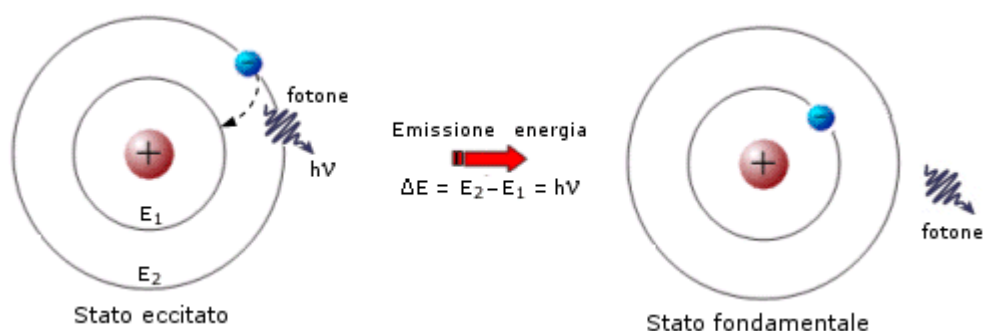
1 hartree = 4,359 10^{-18} J

Un hartree corrisponde al doppio dell'energia di legame dell'elettrone nello stato fondamentale (n = 1) dell'atomo di idrogeno

3^ Ipotesi

L'atomo può passare dallo stato fondamentale ad uno eccitato assorbendo energia. In questo modo gli elettroni possono assumere l'energia necessaria per passare da un'orbita più interna ad una più esterna. L'energia assorbita affinché avvenga il **salto quantico** dell'elettrone, o **transizione elettronica**, deve essere esattamente uguale alla differenza di energia esistente tra il livello energetico superiore e quello inferiore.

---

[24] Quando si fa riferimento all'energia associata ad una sola particella è più comodo utilizzare l'elettronvolt (eV). 1 eV è l'energia cinetica acquistata da un elettrone sottoposto alla differenza di potenziale di 1 Volt. 1 eV = 1, 6022 10^{-19} C x 1 V = 1,6022 10^{-19} joule

Quando l'elettrone si trova in un orbita superiore a quella in cui si trova normalmente, l'atomo possiede un surplus di energia che lo rende instabile (**eccitato**). L'elettrone è quindi destinato a tornare nell'orbita di partenza riemettendo l'energia precedentemente assorbita tramite un fotone la cui energia è appunto pari a

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

La radiazione emessa, avendo una frequenza univocamente determinata dalla differenza di energia esistente tra due particolari livelli energetici, è rigorosamente monocromatica ed apparirà come una ben determinata riga allo spettroscopio.
L'energia emessa durante una transizione da un livello n_2 ad un livello n_1, con $n_2 > n_1$, è

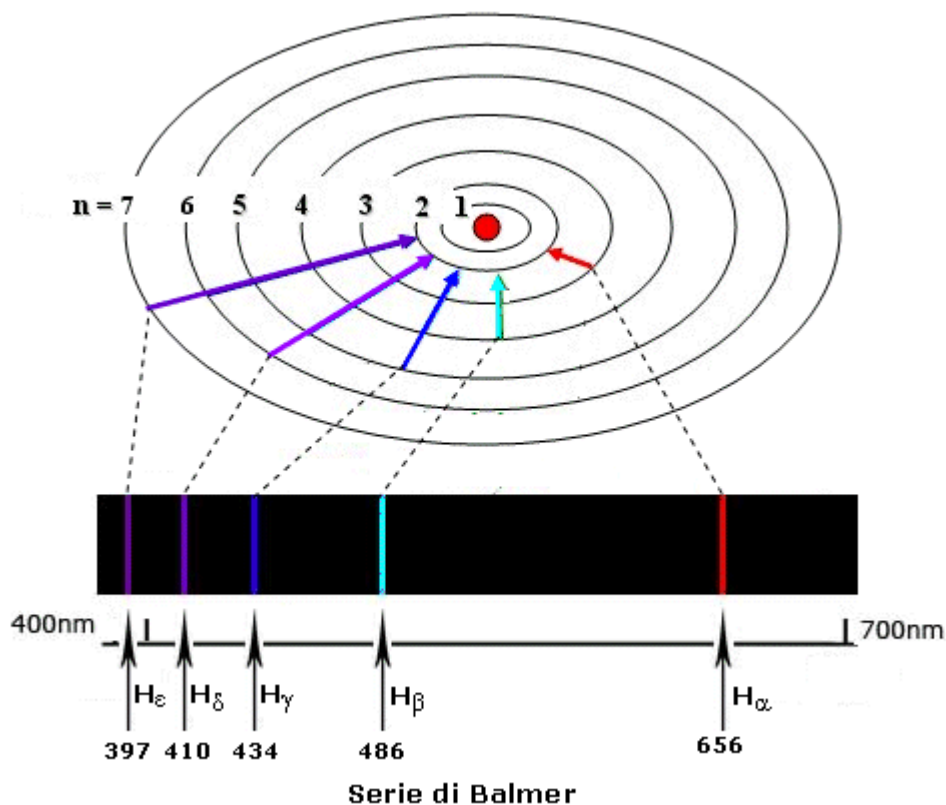
$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{2{,}180 \cdot 10^{-18}}{n_2^2} - \left(-\frac{2{,}180 \cdot 10^{-18}}{n_1^2}\right) = 2{,}180 \cdot 10^{-18}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \; joule$$

Ricordando che $\Delta E = h\nu$ e che $c = \lambda\nu$, sostituendo opportunamente si ottiene $\Delta E = h\frac{c}{\lambda}$, quindi $\frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda}$ ed in definitiva

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2{,}180 \cdot 10^{-18}}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 10.974\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \; m^{-1}$$

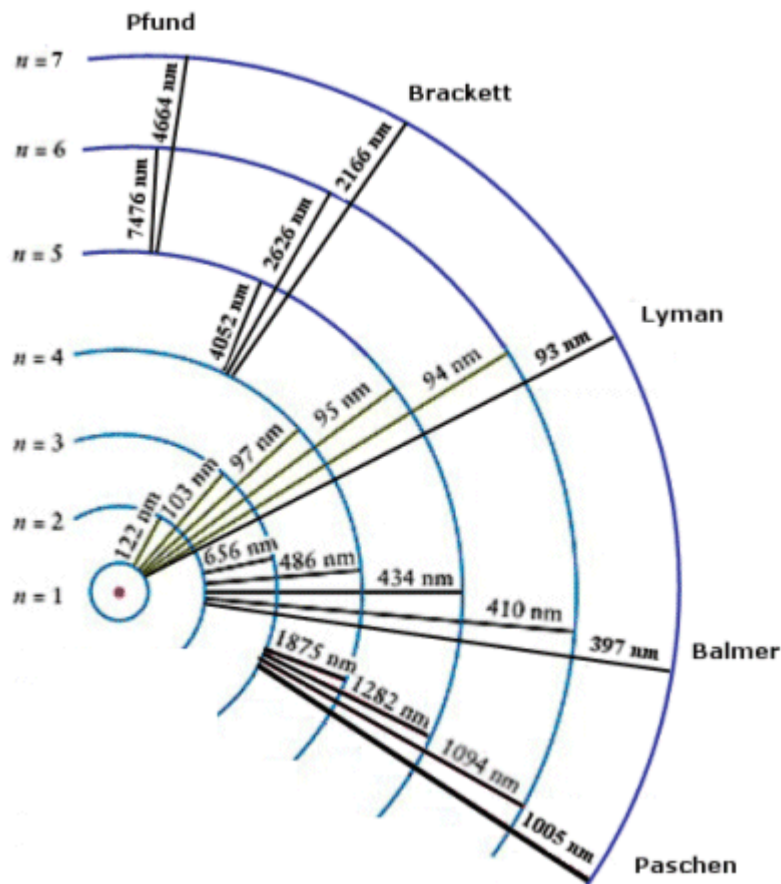
Per calcolare il **numero d'onde** $\tilde{\nu}$ (reciproco della lunghezza d'onda) della riga emessa durante una transizione elettronica, Bohr ritrova dunque, per via teorica, la medesima relazione trovata empiricamente da Balmer : $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$

I numeri interi n ed m che nella relazione di Balmer non presentavano alcun significato fisico, nel modello atomico di Bohr diventano rispettivamente il numero quantico del livello più interno n_1 ed il numero quantico del livello più esterno n_2, tra i quali avviene la transizione.

- Ponendo nella $\mathbf{n_1 = 2}$ ed n_2 intero superiore a due si possono trovare tutte le lunghezze d'onda delle righe spettrali prodotte dalle transizioni elettroniche dalle orbite più esterne verso la seconda orbita. Tale righe spettrali corrispondono ovviamente alla **serie di Balmer**.

- Ponendo invece $\mathbf{n_1 = 1}$ si ottengono le righe spettrali della **serie di Lyman**, le quali rappresentano dunque le transizioni elettroniche dalle orbite più esterne verso la prima e così via per le altre serie

- Ponendo infine $\mathbf{n_2} = \infty$ si ottiene la lunghezza d'onda che deve possedere la luce con cui irraggiare l'atomo per estrarre l'elettrone e portarlo all'infinito. In altri termini è possibile calcolare teoricamente **l'energia di ionizzazione** dell'atomo.

Il numero quantico principale n può assumere teoricamente tutti i valori compresi tra 1 ed infinito. In pratica però tutti gli atomi conosciuti sistemano i loro elettroni al massimo in 7 livelli energetici, i quali vengono spesso indicati con le lettere K, L, M, N, O, P, Q.

Righe spettrali (λ in nm)										
		n esterno								
Serie	n interno	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	∞
Lyman	**1**	121,6	102,5	97,2	94,9	93,7	93,0	92,6	92,3	91,15
Balmer	**2**		656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6
Paschen	**3**			1874.5	1281.4	1093.5	1004.6	954.3	922.6	820.1
Brackett	**4**				4052.5	2625.9	2166.1	1945.1	1818.1	1458.0
Pfund	**5**					7476	4664	3749	3304	2279

Un altro aspetto notevole del modello di Bohr è che la **costante di Rydberg** viene ad essere calcolata in funzione di costanti note (come la carica dell'elettrone, la sua massa, la velocità della luce, etc) ed il suo valore risulta in ottimo accordo con il valore misurato sperimentalmente

Costante di Rydberg

Condizione di equilibrio dinamico: forza centrifuga = forza coulombiana

$$1) \qquad \frac{mv^2}{r} = k\frac{Ze^2}{r^2}$$

Condizione di quantizzazione del momento angolare orbitale

$$2) \qquad mvr = n\hbar$$

Dalla 2) esplicitiamo la velocità $v = \frac{n\hbar}{mr}$ che sostituita nella 1) fornisce il raggio quantizzato

$$3) \qquad r = \frac{n^2\hbar^2}{k \cdot m \cdot Z \cdot e^2}$$

L'energia totale di un livello (cinetica + potenziale) è

$$4) \qquad E = \frac{1}{2}mv^2 - k\frac{Ze^2}{r}$$

Dalla 1) esplicitiamo $mv^2 = k\frac{Ze^2}{r}$ che sostituita nella 4) fornisce

$$5) \qquad E = -k\frac{Ze^2}{2r}$$

Sostituiamo nella 5) il raggio r con il valore quantizzato della 3) per avere l'energia quantizzata

$$6) \qquad E = -\frac{Z^2 \cdot e^4 m \cdot k^2}{2n^2\hbar^2}$$

La differenza di energia tra un livello energetico n_2 esterno ed un livello n_1 più interno è

$$7) \qquad \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{Z^2 \cdot e^4 m \cdot k^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2}\right)$$

Poiché $\Delta E = h\nu$ e $c = \lambda\nu$ si avrà che $\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{ch}$ e dunque, dividendo entrambi i membri della 7) per *ch*, otteniamo

$$8) \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 Z^2 \cdot m \cdot k^2}{ch^3}\left(\frac{1}{(n_i)^2} - \frac{1}{(n_e)^2}\right)$$

Come si può facilmente verificare, tale relazione corrisponde a quella trovata sperimentalmente da Balmer ed il termine $\frac{2\pi^2 e^4 Z^2 \cdot m \cdot k^2}{ch^3}$ non è altro che la costante di Rydberg, espressa in funzione di costanti note. Sostituendo opportunamente i valori (con Z = 1 per l'Idrogeno) si ottiene $\frac{2\pi^2 e^4 Z^2 \cdot m \cdot k^2}{ch^3} = 10.973.732 \text{ m}^{-1}$ in ottimo accordo con il valore sperimentale della costante di Rydberg. Il valore calcolato per la costante di Rydberg risulta ancora più vicino al dato sperimentale se si tiene conto anche della massa del protone (M) intorno al quale ruota l'elettrone. In effetti l'elettrone non ruota intorno al protone, ma entrambi ruotano attorno ad un baricentro comune in modo da soddisfare la relazione $m \cdot r_m = M \cdot r_M$, dove r_m ed r_M sono le distanze rispettivamente di *m* ed *M* dal baricentro. L'accelerazione centrifuga dell'elettrone non è dunque a rigore $\frac{mv^2}{r}$ come compare in 1), ma $\frac{mv^2}{r_m}$ · È possibile tuttavia dimostrare che il moto combinato del sistema elettrone/protone attorno al baricentro comune è equivalente al moto di una particella di massa ridotta (μ)

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1+\frac{m}{M}}$$

che descriva un'orbita di raggio r $= r_m + r_M$ attorno al baricentro. In altre parole la 1) rimane valida se si sostituisce la massa dell'elettrone con la sua massa ridotta. Così la costante di Rydberg R, corretta per un elemento di massa M, è

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 \mu \cdot k^2}{ch^3} = \frac{2\pi^2 e^4 m \cdot k^2}{ch^3 \cdot \left(1+\frac{m}{M}\right)} = \frac{R_\infty}{\left(1+\frac{m}{M}\right)}$$

dove R_∞ è la **costante universale di Rydberg** o **costante di Rydberg per massa infinita**. R_∞ è infatti il valore calcolato senza tener conto della massa del nucleo M, il che equivale ad ipotizzare un nucleo di massa M infinitamente grande per cui

$$\lim_{M \to \infty} \mu = \frac{m}{1+\frac{m}{M}} = m$$

Tenendo conto che per l'idrogeno m/M è pari a 1/1836, la costante di Rydberg corretta per l'Idrogeno vale

$$R_H = \frac{10.973.732}{1+\frac{1}{1836}} = 10.967.758 \ m^{-1}$$

Valore che coincide perfettamente con il dato sperimentale. Per lo stesso motivo è da prevedersi uno spostamento delle righe spettrali quando invece dell'idrogeno comune si consideri un suo isotopo pesante. Il **Deuterio**, ad esempio, che possiede un nucleo doppiamente pesante, essendo composto di un protone e di un neutrone, dovrebbe presentare uno spostamento delle righe spettrali di notevole entità e quindi facilmente osservabile (il rapporto m/M diventa infatti 1/3672).

Il Deuterio fu scoperto nel **1932** da **H.C. Urey** proprio osservando il previsto spostamento delle righe spettrali.

Calcoliamo a titolo d'esempio il dislivello energetico esistente tra n = 2 ed n = 3, la frequenza e la lunghezza d'onda della riga spettrale (H_α) della transizione elettronica relativa.

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \left(-2{,}42 \cdot 10^{-19}\right) - \left(-5{,}45 \cdot 10^{-19}\right) = 3{,}03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu_{H_\alpha} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{3{,}03 \cdot 10^{-19}\ \text{erg}}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}} = 4{,}57 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}(hertz)$$

$$\lambda_{H_\alpha} = \frac{c}{\nu} = \frac{2{,}9979 \cdot 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{4{,}57 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}} = 6{,}56 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 0{,}656\,\mu$$

Il modello di Bohr è in grado di giustificare in modo soddisfacente solo il comportamento spettrale dell'Idrogeno e degli **atomi idrogenoidi** (ioni di altri elementi leggeri con un solo elettrone, come He^{+} e Li^{2+}), mentre risulta inadeguato per atomi plurielettronici. D'altra parte quando Bohr impose la sua condizione di quantizzazione non poté darne alcuna giustificazione teorica, se non quella che in tal modo era possibile calcolare il valore numerico della costante di Rydberg e le righe spettrali dell'Idrogeno. Solo una decina di anni più tardi Louis De Broglie, avrebbe dimostrato che la condizione imposta da Bohr era una conseguenza della natura ondulatoria dell'elettrone.

4.2 Conferme sperimentali del modello di Bohr

Tra il 1913 ed il 1914 venne un'ulteriore conferma del modello atomico di Bohr, grazie agli esperimenti condotti da **Moseley** sugli spettri di emissione a righe nella regione della radiazione X di vari elementi chimici.

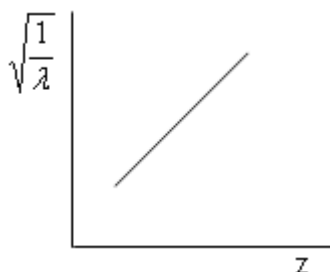
Quando un elettrone del primo livello energetico (livello K) viene espulso, in seguito ad una collisione con un elettrone proiettile o in seguito ad irradiazione con fotoni altamente energetici (gli elettroni del primo livello sono fortemente legati), il suo posto può essere occupato da un elettrone presente nei livelli superiori. Se l'elettrone proviene dal livello L (n = 2) la riga spettrale che si forma è detta K_α, se proviene dal livello M (n = 3) è detta K_β, e così via.
Se l'elettrone inizialmente espulso interessa il livello L, le righe che si formano per transizione elettronica dagli strati superiori M, N... sono dette L_α, L_β...

La serie K è sostanzialmente analoga alla serie di Lyman per l'idrogeno, ma si manifesta nella regione X.
Le diverse righe della serie K presentano naturalmente un valore diverso nei vari elementi chimici, a causa delle differenze di energia esistenti tra livelli energetici dello stesso tipo in atomi aventi una diversa carica nucleare Z.
Moseley dimostrò che la riga più intensa di questi spettri (riga K_α) si spostava regolarmente quando si passava da un elemento al successivo nella tavola periodica e che la lunghezza d'onda di tale riga si poteva esprimere in funzione del numero atomico Z, attraverso una relazione sostanzialmente analoga alla relazione di Balmer

$$\frac{1}{\lambda} = (Z-a)^2 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{(n_a)^2} - \frac{1}{(n_b)^2} \right)$$

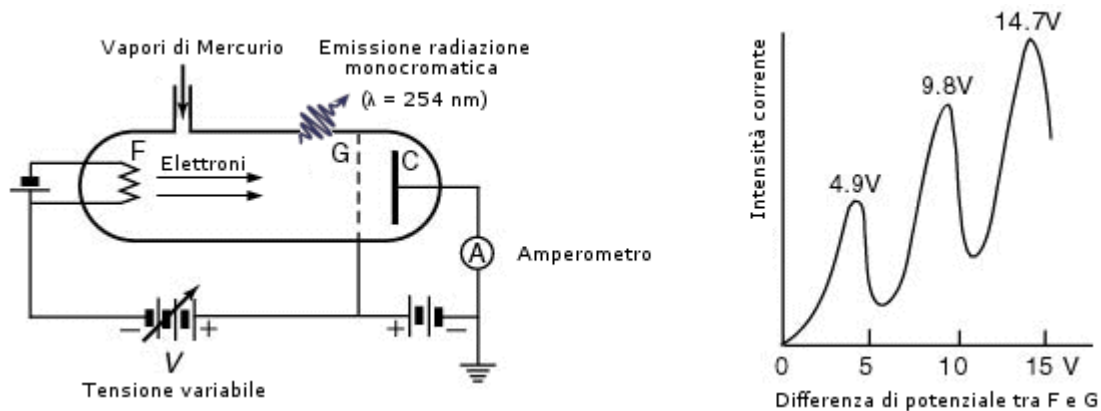
dove a è la *costante di schermo*, introdotta per tener conto del fatto che la carica del nucleo "vista" da ciascun elettrone è, a causa della presenza degli altri elettroni, inferiore a Ze.
Per la riga K_α la relazione diventa

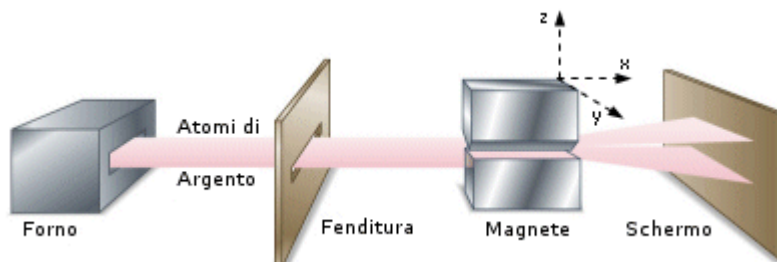
$$\frac{1}{\lambda} = (Z-a)^2 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (Z-a)^2 \cdot R \cdot \frac{3}{4}$$

La relazione dimostra che la radice quadrata della lunghezza d'onda è inversamente proporzionale al numero atomico Z.

Spostamento delle righe K
in funzione del numero atomico Z

Ciò, oltre a confermare il modello di Bohr, permise, da una parte di dare al numero atomico Z il suo significato preciso di numero di cariche elettriche concentrate nel nucleo (e quindi anche di numero di elettroni orbitanti esternamente per rendere l'atomo neutro), dall'altra di ordinare correttamente gli elementi nella tavola periodica secondo il numero atomico

crescente e non secondo il peso atomico crescente. Gli elementi devono infatti essere ordinati con lo stesso ordine con cui si succedono le righe della serie K. Risultò ad esempio che il Co precede il Ni e non viceversa[25].

Del 1914 sono gli esperimenti condotti da **J. Franck** e **G. Hertz** (nipote di H. Hertz) i quali scoprirono che gli elettroni, quando attraversano i vapori di Mercurio, subiscono una perdita di energia secondo "livelli" discreti e che a tale perdita di energia corrisponde una emissione di radiazioni ultraviolette (λ = 254 nm) da parte del Mercurio. Pochi mesi più tardi Niels Bohr si rese conto che si trattava di una chiara conferma della validità del suo modello atomico quantizzato.

Esperimento di Franck-Hertz
Tra il filamento emittente F e la griglia G viene applicata una differenza di potenziale variabile. Tra la griglia G ed il collettore C viene applicata una differenza di potenziale costante di segno opposto di -1,5 V che esercita un'azione frenante, in modo che solo gli elettroni che hanno acquistato una sufficiente energia cinetica sono in grado di raggiungere il collettore C e contribuire alla circolazione di corrente. Finchè la differenza di potenziale è inferiore a 4,9 V gli elettroni urtano gli atomi di Mercurio in modo elastico, senza cedere energia e, attraversata la griglia, possiedono sufficiente energia per raggiungere il collettore e generare una corrente elettrica. la cui intensità viene misurata (amperometro). In corrispondenza di una tensione di 4,9 V gli elettroni hanno sufficiente energia per eccitare gli atomi di Mercurio che emettono una riga spettrale nell'ultravioletto a 254 nm. La cessione di energia agli atomi di Mercurio, rallenta gli elettroni, facendo diminuire l'intensità di corrente al collettore. Aumentando ulteriormente la tensione il fenomeno si ripresenta con regolarità per valori di tensione multipli di 4,9 V. Infatti, in corrispondenza di una tensione doppia (9,8 V) un elettrone ha sufficiente energia per eccitare in successione due atomi di mercurio, mentre con una tensione tripla (14,7 V) può eccitarne tre e così via.

Nel 1921 **Otto Stern** e **W. Gerlach** verificarono un'altra conseguenza della teoria di Bohr. Infatti non solo le singole orbite, ma anche l'intero atomo deve possedere un momento angolare quantizzato, calcolato come vettore risultante dei singoli momenti interni.
In pratica quindi anche l'intero atomo (se possiede un momento magnetico risultante netto) può assumere solo orientazioni spaziali discrete.

Esperimento di Stern-Gerlach
Un fascio di atomi di Argento attraversa un campo magnetico fortemente disomogeneo. I poli del magnete sono stati sagomati in modo che sul fascio di atomi agisca una forza deviante costante solo in direzione z e nulla in x ed y. Gli atomi si dividono in due fasci, colpendo lo schermo in due punti disposti simmetricamente rispetto alla direzione originaria. Gli atomi dimostrano pertanto di possedere un momento magnetico netto che si orienta in due soli modi possibili e controversi (spin antiparalleli) rispetto al campo magnetico applicato.

---

[25]Nella tavola periodica esistono quattro coppie di elementi (Ar/K, Co/Ni, Te/I, Th/Pa (Torio/Proattinio)) il cui ordine risulterebbe invertito se fossero ordinati secondo il peso atomico crescente. È notevole il fatto che Mendeleev decise di scambiarli di posto, pensando che il loro peso atomico fosse errato, classificandoli non in base al peso, ma alle loro caratteristiche chimiche

4.3 Il modello di Bohr-Sommerfeld: numero quantico secondario *l*

Tra le ipotesi iniziali di Bohr vi era quella che le orbite degli elettroni fossero circolari. Si trattava di un'ipotesi semplificatrice visto che la teoria di Bohr si basa sulla legge di Coulomb, formalmente simile alla legge di gravitazione universale, la quale costringe i corpi a ruotare intorno ad un baricentro comune su orbite ellittiche (la circonferenza può essere considerata un caso particolare di ellisse, con e = 0).
Nel **1915** A. **Sommerfeld** portò delle modificazioni al modello iniziale di Bohr, introducendo appunto delle **orbite ellittiche** in cui il nucleo occupava uno dei due fuochi, in modo del tutto analogo a quanto accade per le orbite planetarie.
Egli dimostrò che mentre nel primo livello l'elettrone poteva percorrere solo un'orbita circolare. nel secondo livello oltre ad un'orbita circolare l'elettrone avrebbe potuto occupare con la stessa energia, anche un'orbita ellittica avente l'asse maggiore della stessa lunghezza del diametro dell'orbita circolare.
Nel terzo livello era poi possibile per l'elettrone occupare, oltre all'orbita circolare due orbite ellittiche aventi assi maggiori uguali al diametro dell'orbita circolare, ma diversa eccentricità e cosi via.
L'introduzione delle orbite ellittiche sembrò rappresentare inizialmente una inutile complicazione nei calcoli. Esse permisero invece di risolvere il problema della cosiddetta **struttura fine delle righe spettrali**.
Con l'affinamento delle tecniche spettroscopiche risultò infatti che, utilizzando maggiori risoluzioni, ciascuna riga spettrale appariva composta da una serie di sottili righe molto ravvicinate, ad indicare la probabile esistenza di **sottolivelli** all'interno di ciascun livello energetico principale.

La teoria di Bohr era una teoria non relativistica, nel senso che non utilizzava nel suo formalismo le relazioni della relatività speciale. In effetti le equazioni della relatività speciale possono essere trascurate senza incorrere in errori eccessivi se i corpi che si stanno studiando presentano velocità molto inferiori alla velocità della luce. Nel caso la velocità del corpo oggetto di studio si avvicini a quella della luce, la relatività dimostra che la massa del corpo non rimane costante ma cresce al crescere della velocità in modo sensibile.
Tenendo presente che gli elettroni viaggiano a velocità molto elevate intorno al nucleo atomico, Sommerfeld introdusse le condizioni relativistiche nel modello di Bohr.
In pratica, ricordando che nel moto lungo un'ellisse l'elettrone è costretto a viaggiare più velocemente quando si trova più vicino al nucleo e più lentamente quando si trova più distante, la massa elettronica subisce delle modificazioni, aumentando in prossimità del nucleo e diminuendo nel punto più distante.
Ciò comporta una diversificazione, seppur minima, delle energie associate alle orbite ellittiche, le quali non coincidono più con le energie delle orbite circolari del livello di appartenenza.

L'introduzione delle condizioni relativistiche da parte di Sommerfeld permise di spiegare in parte la struttura fine dello spettro.
Le orbite ellittiche di Sommerfeld resero però necessaria l'introduzione di un altro numero quantico detto **numero quantico secondario** o **azimutale** indicato con ***l***.
l è un numero intero positivo il cui valore dipende dal valore assunto da n

$$0 \leq l \leq n - 1$$

Quindi

se **n = 1** l = 0 → orbita di **tipo s**
(ciò significa che nel primo livello vi è una sola orbita circolare, indicata appunto con l = 0, o anche con la lettera '**s**').

se **n = 2** l = 0 → orbita di **tipo s**
l = 1 → orbita di **tipo p**

(ciò significa che nel secondo livello oltre ad una orbita circolare (l = 0), naturalmente di diametro maggiore della precedente, vi è anche un'orbita ellittica (l = 1) indicata anche con la lettera '**p**'.

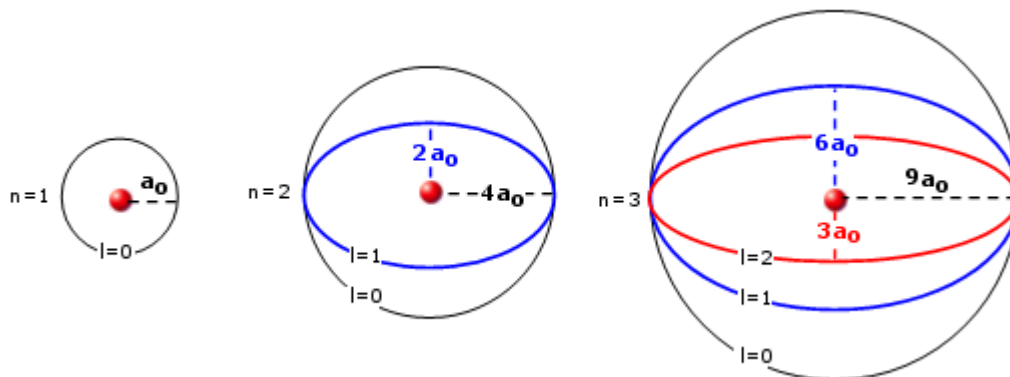
se **n = 3** l = 0 → orbita di **tipo s**
l = 1 → orbita di **tipo p**
l = 2 → orbita di **tipo d**

(ciò significa che nel terzo livello possono trovar posto oltre ad un'orbita circolare s ed una ellittica di tipo p, una seconda orbita ellittica (l = 2), avente naturalmente eccentricità differente, indicata anche con la lettera '**d**'.

se **n = 4** l = 0 → orbita di **tipo s**
l = 1 → orbita di **tipo p**
l = 2 → orbita di **tipo d**
l = 3 → orbita di **tipo f**

(ciò significa che nel quarto livello, oltre alle precedenti orbite può trovar posto una terza orbita ellittica (l = 3), avente forma diversa ed indicata con la lettera '**f**'.

*In pratica il numero quantico secondario determina la **forma** dell'orbita descritta dall'elettrone. Comunemente però i quattro tipi di orbite possibili vengono per semplicità indicate con le lettere s, p, d ed f.*

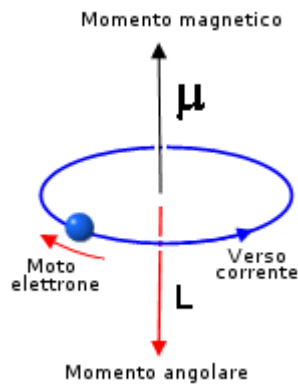
Le lettere s, p, d, f sono le iniziali dei termini con cui storicamente venivano indicate in spettroscopia le righe corrispondenti; **sharp**, **principal**, **diffuse** e **fundamental**.
Le orbite ellittiche presentano semiasse maggiore $a = n^2 \cdot a_0$ e semiasse minore $b = n \cdot l \cdot a_0$

Orbite ellittiche di Sommerfeld per i primi tre livelli energetici (a_0 = raggio di Bohr)

4.4 Il numero quantico magnetico m

Il numero dei sottolivelli prodotto dall'introduzione delle orbite ellittiche non era comunque ancora sufficiente a giustificare tutta la ricchezza della struttura fine dello spettro.

Fin dal 1896 era noto che quando una sorgente luminosa viene sottoposta ad un campo magnetico, le righe spettrali vengono ulteriormente scomposte in diverse componenti (**effetto Zeeman)**

Il fenomeno può essere spiegato osservando che un'orbita elettronica si comporta come una spira percorsa da corrente elettrica e, come previsto da Ampere nel 1820, produce un momento magnetico che dipende dal suo momento angolare.

Poiché il momento angolare è quantizzato anche il momento magnetico lo è.

Si dimostra che il momento magnetico è sempre multiplo di una quantità minima detta **magnetone di Bohr** (μ_b)[26]

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Ora è possibile dimostrare che una stessa orbita sottoposta ad un campo magnetico esterno può orientare il suo vettore momento magnetico solo in alcune direzioni, diversificando il suo contenuto energetico e dando perciò luogo ad ulteriori sottolivelli. Il numero delle direzioni consentite viene espresso dal cosiddetto **numero quantico magnetico m** che può assumere solo i valori interi compresi tra -l e + l.

-l ≤ m ≤ +l

In effetti tali sottolivelli vengono solamente resi più evidenti dall'effetto Zeeman. Essi esistono normalmente nell'atomo poiché le orbite elettroniche sono sottoposte al campo magnetico prodotto dal nucleo carico positivamente.

se **l = 0** (*orbita circolare s*) **m = 0**
ciò significa che sottoposta ad un campo magnetico esterno un'orbita circolare dà luogo ad un'unica orientazione. Avremo perciò **una sola orbita circolare di tipo s**.

se **l = 1** (*orbita ellittica di tipo p*) m può assumere i valori **+1 0 -1**
ciò significa che tale orbita può orientarsi in tre modi diversi producendo tre sottolivelli a differente energia. Avremo perciò **3 orbite di tipo p**, indicate ciascuna con un diverso valore di m.

se **l = 2** (*orbita ellittica di tipo d*) m può assumere i valori **+2 +1 0 -1 -2**
ciò significa che questo tipo di orbita ellittica può orientarsi in 5 modi differenti producendo quindi 5 sottolivelli a differente energia. Avremo perciò **5 orbite di tipo d**, indicate ciascuna con un diverso valore di m.

se **l = 3** (*orbita ellittica di tipo f*) m può assumere i valori **+3 +2 +1 0 -1 -2 -3** (ciò significa che questo tipo di orbita può orientarsi in 7 modi diversi, producendo 7 sottolivelli a differente energia. Avremo perciò **7 orbite di tipo f**, indicate ciascuna con un diverso valore di m.
*In pratica il valore del numero quantico magnetico determina il **numero di orbite** di una certa forma presenti in ciascun livello energetico principale.*

---

[26] Spesso il magnetone di Bohr viene misurato utilizzando il sistema cgs elettromagnetico. In tal caso, per convertire la carica dell'elettrone, espressa in unità elettrostatiche (1 ues = statC = 1franklin), nelle corrispondenti unità elettromagnetiche (abCoulomb), è necessario dividerla per c, velocità della luce (1 abC = 10 C = c statC, con c = 3 10^{10} cm/s)) . La relazione diventa $\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e c}$. Il magnetone di Bohr vale nel sistema SI 9,2740155·10^{-24} J T^{-1}, nel sistema cgs_{em} 9,2740155·10^{-21} erg G^{-1} e nel sistema cgs_{es} 2,7802799·10^{-10} erg $statT^{-1}$.

4.5 Numero quantico di spin e principio di esclusione di Pauli

Il modello di Bohr-Sommerfeld rimane sostanzialmente invariato anche per atomi con maggior numero di protoni nel nucleo e quindi di elettroni in orbita intorno ad esso. L'unica differenza è in pratica dovuta al fatto che la maggior attrazione esercitata dal nucleo fa diminuire il diametro di tutte le orbite permesse. Il fatto permette di spiegare in modo naturale la diversità degli spettri dei vari elementi, in quanto essendo le orbite via via più compresse anche i salti quantici tra un'orbita e l'altra risultano di differente entità, producendo quindi righe spettrali peculiari.

Vi era tuttavia un problema in quanto per la fisica classica un sistema meccanico è stabile quando possiede il minor contenuto energetico. Pertanto tutti gli elettroni che vengono introdotti nelle orbite dopo il primo, dovrebbero naturalmente liberarsi della loro energia addizionale attraverso una serie di transizioni verso il primi livello energetico. Gli elettroni degli atomi pesanti dovrebbero perciò in definitiva trovarsi addensati tutti sulla prima orbita.

Poiché però tale orbita diventa sempre più piccola per l'attrazione esercitata dai nuclei via via più carichi positivamente, gli elementi più pesanti dovrebbero presentare atomi con diametro via via minore, mentre l'esperienza dimostra che ciò non è vero.
Nel **1925** il fisico tedesco **Wolfgang Pauli** formulò il principio noto come **principio di esclusione**, che permise di descrivere correttamente la distribuzione degli elettroni nelle diverse orbite.

Il ***principio di esclusione di Pauli*** *afferma che ogni orbita quantica non può contenere più di due elettroni, i quali si differenziano per il valore di un quarto numero quantico detto* ***numero quantico di spin****. Il numero di spin può assumere solo i valori +1/2 e -1/2.*

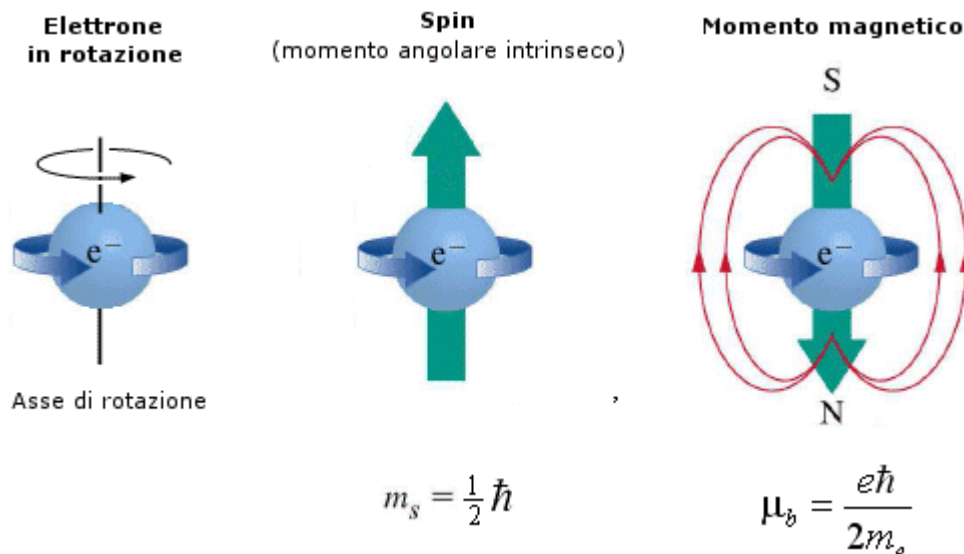
Con una formulazione alternativa, ma equivalente diremo

Il principio di esclusione di Pauli afferma che in un atomo non possono esistere 2 elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali.

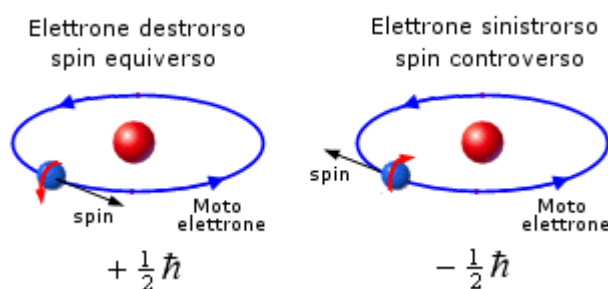
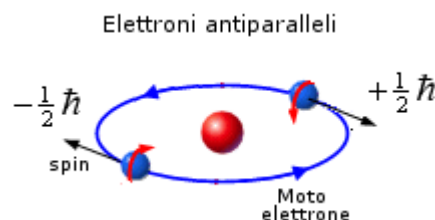
In altre parole ogni combinazione particolare dei quattro numeri quantici individua uno ed uno solo elettrone.

Ciò ha una conseguenza importante sulle **configurazioni elettroniche**, in quanto se entrambi i posti disponibili in un orbita sono occupati, gli elettroni successivi devono prendere posto necessariamente in orbite più esterne, sempre due per orbita.

Nel novembre del 1925 **G.E. Uhlenbeck** e **S.A. Goudsmit** diedero significato fisico al numero quantico di spin, ipotizzando l'esistenza di un **momento magnetico intrinseco dell'elettrone**.
In altre parole è possibile immaginare l'elettrone carico negativamente come una piccola trottola che gira intorno al suo asse, in modo da produrre il momento magnetico osservato.

L'elettrone possiede un **momento magnetico** pari ad un **magnetone di Bohr** e, come conseguenza del suo moto di rotazione, anche un **momento angolare intrinseco** o **spin**, il cui valore può essere determinato in funzione del momento magnetico. Lo spin risulta essere pari a $\frac{1}{2}\hbar$ ed il suo verso è opposto al momento magnetico (a causa della carica negativa dell'elettrone)

Il momento magnetico dell'elettrone, e quindi anche il suo momento angolare o spin, risulta quantizzato. Sottoposto ad un campo magnetico esterno lo spin dell'elettrone può infatti orientarsi nello stesso verso del campo o in verso opposto.

Convenzionalmente il vettore spin si considera parallelo alla direzione di avanzamento dell'elettrone, per cui i due elettroni si presenteranno:

- uno con spin $+\frac{1}{2}\hbar$, equiverso rispetto alla direzione del moto e quindi con una rotazione **destrorsa.** al quale si associa numero di spin $+\frac{1}{2}$
- l'altro con spin $-\frac{1}{2}\hbar$, controverso rispetto alla direzione del moto e quindi con una rotazione **sinistrorsa**, al quale si associa numero di spin $-\frac{1}{2}$

Dunque, in accordo con il principio di Pauli, in ogni orbita possono coesistere al massimo due elettroni i quali si distinguono per avere i vettori spin ad essi associati controversi o, come si usa impropriamente dire, **antiparalleli**.

La scoperta dello spin dell'elettrone consentì di spiegare i risultati dell'esperimento di Stern-Gerlach. Gli atomi di argento possiedono infatti un numero dispari di elettroni (Z = 47). Gli spin dei primi 46 elettroni si annullano a coppie, mentre lo spin dell'ultimo elettrone rimane come momento magnetico netto dell'intero atomo. In tal modo gli atomi che possiedono spin +1/2 vengono deflessi in una direzione, quelli che possiedono spin -1/2 in direzione opposta.

Nel **1926 Fermi** fece una delle più feconde applicazioni del principio di esclusione, incorporandolo nella meccanica statistica ed ottenendo una nuova statistica, alternativa a quella già proposta da **Bose** e **Einstein**.
La formulazione del principio di esclusione e della statistica di Fermi che da esso deriva su basi rigorosamente quantistiche fu fatta da Dirac intorno al 1928. Tale statistica prende oggi il nome di **statistica di Fermi-Dirac**.
Solo nel 1940 Pauli scoprì un semplice criterio per determinare quali particelle obbediscono alla statistica di Bose-Einstein e quali alla statistica di Fermi-Dirac.

- Le particelle con **spin intero** sono descritte dalla **statistica di Bose-Einstein** e sono per questo dette **bosoni**. Esse non obbediscono al principio di esclusione di Pauli e possono presentarsi pertanto in numero qualsiasi nello stesso stato quantico, addensandosi numerose in uno stesso livello energetico.
- Le particelle con **spin semidispari** (semintero) sono descritte dalla **statistica di Fermi-Dirac** e sono perciò dette **fermioni**. Esse obbediscono al principio di esclusione di Pauli e non possono pertanto occupare lo stesso stato quantico, in numero superiore a due.

Il principio spiega in modo semplice anche la periodicità degli elementi chimici. Quando infatti un livello energetico risulta pieno di elettroni, i successivi sono costretti a riempire il livello energetico successivo, dove si trovano orbite dello stesso tipo del precedente, anche se di dimensioni maggiori. Gli elettroni si distribuiscono nei vari livelli con andamento regolare e periodico.
Poiché poi sono gli elettroni più esterni a fornire le caratteristiche chimiche all'elemento diventa ovvia anche la periodicità di tali caratteristiche che si riscontra nella tavola periodica.

5 Modelli atomici quanto-meccanici

Nonostante i notevoli successi nello spiegare lo spettro a righe, perfino a livello della sua struttura fine, anche il modello di Bohr-Sommerfeld, dimostrò la sua limitatezza. Soprattutto l'impostazione per così dire **semiclassica** che lo caratterizzava lasciava insoddisfatti molti fisici. In altri termini tale modello ricorreva ampiamente alle leggi classiche della meccanica e dell'elettromagnetismo, salvo poi essere costretto a fare vistose eccezioni, vietandone arbitrariamente l'applicazione in alcuni passaggi chiave. (orbite stazionarie dove l'elettrone non irraggia). La stessa condizione di quantizzazione risultava introdotta del tutto arbitrariamente.
Inoltre il modello otteneva risultati buoni ed aderenti ai dati sperimentali solamente per lo spettro dell'idrogeno, mentre non riusciva a fare previsioni soddisfacenti per gli atomi plurielettronici.

Il modello subì una radicale ed a tutt'oggi definitiva revisione con la nascita di una nuova meccanica, la **meccanica quantistica** e la conseguente introduzione di **modelli atomici quantomeccanici**.
La data di nascita della meccanica quantistica si può fissare al 1900 con la scoperta da parte di Planck del quanto di energia radiante h. Ma per circa vent'anni i fisici non ebbero vera consapevolezza della portata di tale scoperta. Le cose cominciarono realmente a mutare quando nel 1924 il fisico francese **Louis De Broglie**, avanzò la sconvolgente ipotesi che non solo l'energia, ma anche la **materia** possedesse una **natura duale**, corpuscolare e ondulatoria.

5.1 La natura ondulatoria della materia: De Broglie

Secondo tale ipotesi ad ogni corpo è possibile associare un'onda, che **De Broglie** chiamava **'*onda di materia*'**. Per verificare questo assunto era necessario calcolare la lunghezza d'onda associata, ad esempio ad un elettrone, e poi controllare sperimentalmente se l'elettrone poteva produrre fenomeni tipicamente ondulatori come l'interferenza o la diffrazione, di entità compatibile con la lunghezza d'onda calcolata.
Il calcolo della lunghezza d'onda associata ad un corpo di massa m, fu eseguito da De Broglie.
Egli propose di assimilare completamente la trattazione delle particelle materiali a quella dei fotoni. Abbiamo già visto come nell'**effetto Compton** i fotoni possano essere considerati particelle con quantità di moto pari a

$$p_\gamma = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

La relazione che nella relatività speciale lega l'energia totale (E), l'energia a riposo (E_o) e la quantità di moto p = mv è infatti $E^2 = (pc)^2 + E_o^2$. Poiché non possono esistere fotoni fermi, l'energia a riposo di un fotone vale zero e la relazione per un fotone diventa E = pc.

Ricordando poi che E = hν, si ottiene per un fotone $p = \frac{h\nu}{c}$. Essendo poi c =$\lambda\nu$, si ha anche $p = \frac{h}{\lambda}$.

De Broglie ipotizzò dunque che anche la quantità di moto delle particelle materiali potesse essere calcolata come rapporto tra la costante di Planck e la loro lunghezza d'onda. Veniva in tal modo automaticamente associata ad ogni particella materiale una lunghezza d'onda, detta **lunghezza d'onda di De Broglie**, il cui valore è dato dalla relazione

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Sostituendo ad m la massa dell'elettrone e a v la velocità caratteristica dei raggi catodici, si può facilmente verificare che un elettrone possiede una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza dei raggi X (10^{-8} cm).
Utilizzando come reticolo di diffrazione reticoli cristallini come era stato fatto per dimostrare la natura ondulatoria dei raggi X, sarebbe stato dunque possibile verificare l'ipotesi di De Broglie con gli elettroni.

L'esperimento fu tentato nel 1927 da, George **Thomson**[27] (figlio di J.J. Thomson) e, contemporaneamente da **C.J. Davisson** e **L.H. Germer** negli U.S.A. Essi dimostrarono che un fascio di elettroni accelerati e fatti passare attraverso un reticolo cristallino produce su di uno schermo caratteristiche figure di diffrazione e interferenza.
Dall'analisi del diametro degli anelli di diffrazione si poté anche calcolare che la lunghezza d'onda della radiazione elettronica coincideva perfettamente con quella prevista da De Broglie.
Si osservò anche che la lunghezza d'onda diminuiva o aumentava quando il fascio di elettroni veniva accelerato o rallentato, secondo quanto previsto dalla relazione di De Broglie.

Pochi anni dopo il fisico **Otto Stern** ottenne gli stessi risultati usando atomi di sodio al posto di elettroni, dimostrando quindi che tutte le particelle possono essere associate ad onde di De Broglie.

Il motivo per il quale non riusciamo ad osservare il comportamento ondulatorio degli oggetti macroscopici che ci circondano è dovuto al fatto che il rapporto h/mv risulta per tali oggetti piccolissimo, essendo h molto piccolo ed m molto grande.
Ai corpi macroscopici è dunque associata una lunghezza d'onda di De Broglie di dimensioni infinitesime.

Dopo aver sperimentalmente verificato la consistenza dell'ipotesi di De Broglie sulla natura ondulatoria della materia, i fisici si interrogarono sulla **natura fisica** di un'onda associata alla materia.
In ogni fenomeno ondulatorio c'è sempre qualcosa che si muove o vibra. I fisici si chiesero che cosa vibrasse nei corpi materiali. Lo stesso De Broglie tentò di dare una risposta ipotizzando che si trattasse di vere e proprie onde di materia. In altre parola che la stabilità della materia fosse solo un'illusione del mondo macroscopico, ma che a livello microscopico fosse necessario immaginare elettroni, protoni e atomi come delle nuvolette di materia pulsante senza contorni ben definiti.
Tale interpretazione non ebbe successo, anche perché si scontrava con difficoltà teoriche insormontabili. La risposta, ancor oggi accettata dalla maggior parte dei fisici, venne pochi anni più tardi, da parte di **Max Born**, segnando il definitivo tramonto del determinismo in fisica.

5.2 Natura ondulatoria della materia: interpretazione probabilistica

La descrizione ondulatoria della materia richiede un cambio radicale di prospettiva nel modo di interpretare i fenomeni. Soprattutto quando si passa dal continuo al discreto e viceversa, si assiste spesso ad una perdita di significato di concetti ormai assimilati ed accettati. Un esempio servirà a chiarire ed a familiarizzare con il problema.

Nei fenomeni radioattivi la velocità di decadimento $v = \frac{dN}{dt}$, cioè il numero di atomi che decadono per unità di tempo è direttamente proporzionale al numero iniziale N di atomi: $v = \lambda N$.
λ è detta costante di decadimento radioattivo e rappresenta la frazione di atomi che decadono nell'unità di tempo. Poniamo ad esempio $\lambda = 0{,}01\ s^{-1}$. Ciò significa che decadono l'1% di atomi al secondo. Se consideriamo un campione iniziale di 10.000 atomi, dopo 1 secondo ne sono decaduti 100; dopo 2 secondi altri 99 (l'1% dei rimanenti 10.000 – 100 = 9.900) e così via.
Consideriamo ora un campione costituito da un singolo atomo, N = 1 e chiediamoci che significato possiamo ora dare a λ. Non possiamo certo affermare che in un secondo decadrà 1/100 di 1 atomo. Un atomo, o decade, o non decade. In tal caso λ rappresenta dunque la probabilità che un atomo decada nell'unità di tempo. Così l'atomo presenta 1 probabilità su 100 di decadere dopo un secondo, 2

---

[27] Curiosamente G. Thomson ricevette il premio Nobel per aver verificato la natura ondulatoria dell'elettrone, mentre in precedenza suo padre era stato insignito della stessa onorificenza per aver dimostrato la natura corpuscolare dell'elettrone.

probabilità su 100 di decadere dopo 2 secondi,…..100 su 100 di decadere dopo 100 secondi. Si comprende così il motivo per cui la vita media di un atomo radioattivo è pari al reciproco della sua costante di decadimento.

In modo simile, nell'interpretazione di Born, l'onda associata ad una particella materiale deve essere interpretata in termini di **probabilità** di trovare la particella in un certo volume di spazio. Su tale interpretazione torneremo più avanti, dopo aver parlato dei fondamentali apporti alla meccanica quantistica forniti da Schrödinger ed Heisenberg.

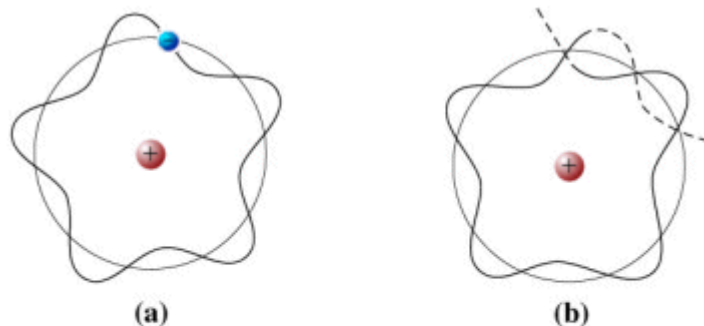
L'introduzione della interpretazione ondulatoria della materia permise a De Broglie di portare ulteriore chiarezza all'interno del modello di Bohr-Sommerfeld. Alcuni fatti che inizialmente potevano apparire arbitrari e gratuiti ora acquistavano significato.

In particolare De Broglie dimostrò che la condizione di quantizzazione del momento angolare, introdotta in modo alquanto artificioso da Bohr, poteva essere derivata direttamente dalla natura ondulatoria dell'elettrone e ne diventava una sua naturale conseguenza.

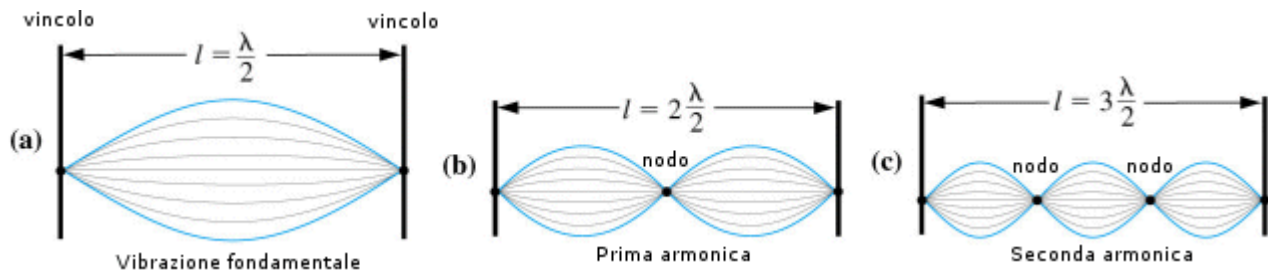
Partendo dunque dalla condizione quantistica di Bohr $mvr = n\frac{h}{2\pi}$ e tenendo presente che dalla relazione di De Broglie ($\lambda = h/mv$) si ricava che $mv = \frac{h}{\lambda}$, sostituendo opportunamente nella prima si ottiene

$$2\pi r = n\lambda$$

Ciò significa che le orbite quantizzate di Bohr devono soddisfare la condizione di contenere un numero intero n di lunghezze d'onda di De Broglie.

E precisamente, visto che n è il numero quantico principale, la prima orbita deve contenere una lunghezza d'onda, la seconda orbita due lunghezze d'onda e così via.
Si formano in tal modo delle onde, dette **onde stazionarie**, tali che dopo un'orbita completa l'onda si trova esattamente in fase con se stessa. Le altre orbite non sono consentite poiché in qualsiasi altro caso ventri e cavi delle onde si sovrapporrebbero creando interferenza distruttiva. L'onda si estinguerebbe e con essa la probabilità di trovare l'elettrone.

a) Orbita permessa - Contiene un numero intero di lunghezze d'onda di De Broglie

b) Orbita non permessa - L'onda di De Broglie è fuori fase e genera interferenza distruttiva

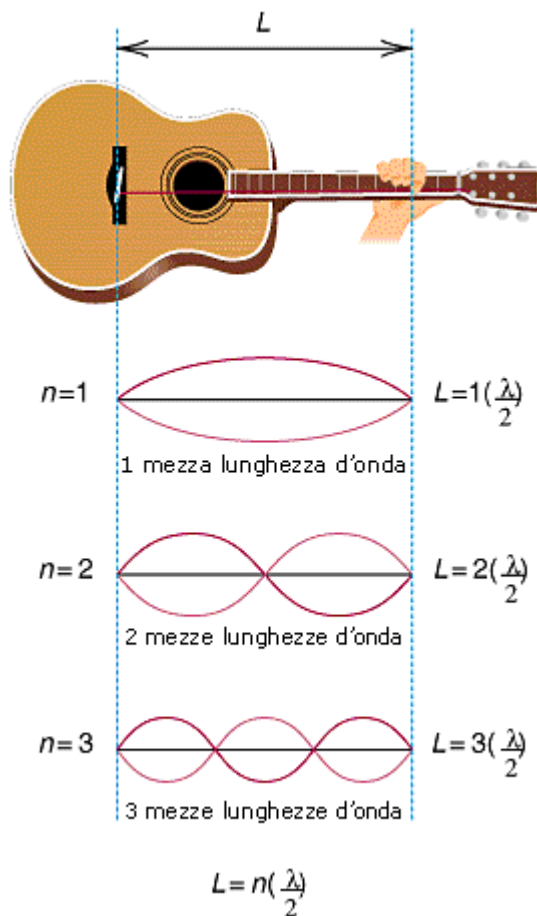
È la stessa condizione che fissa la frequenza di vibrazione di un **oscillatore vincolato,** ad esempio una corda vibrante di lunghezza fissata.

Ad esempio una corda di chitarra di lunghezza L è vincolata, è cioè fissa in due punti (il ponte ed il capotasto) che ne condizionano la vibrazione. Ciò e dovuto semplicemente al fatto che i due punti vincolati non sono naturalmente in gradi di vibrare.

Tenendo ora presente che lungo la corda in vibrazione si distinguono punti in cui l'oscillazione è massima (ventri e creste) e punti in cui è nulla (**nodi**). La distanza tra i nodi è ovviamente pari a $\lambda/2$.

Ora, una corda vincolata non è in grado di produrre qualsiasi vibrazione, poiché due nodi sono fissi per definizione in quanto coincidono con i vincoli e gli altri nodi si possono disporre, equidistanti, in modo da dividere la corda in parti uguali.

Vengono in tal modo automaticamente a formarsi solo certe caratteristiche lunghezze d'onda.
In altre parole la corda può necessariamente contenere solo un numero intero di mezze lunghezze d'onda e quindi può produrre solo quelle vibrazioni per le quali vale la relazione

$$L = n\,(\lambda/2) \qquad n = 1, 2, 3, 4........$$

dove L è la lunghezza della corda.

In un oscillatore vincolato si possono dunque formare solo onde stazionarie, aventi una determinata lunghezza d'onda.
Possiamo affermare che data una certa lunghezza della corda di un particolare strumento essa possiede un caratteristico spettro discontinuo (a righe).

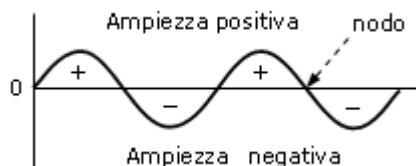
Quando la corda contiene mezza lunghezza d'onda la frequenza corrispondente è detta fondamentale, mentre le frequenze superiori sono dette armoniche.

Il timbro del suono, che identifica uno strumento permettendo di distinguere due note uguali emesse da strumenti diversi, è determinato dalla sovrapposizione della vibrazione fondamentale con un certo numero di armoniche, tipiche di quel dato strumento. In altre parole il timbro è l'analogo in acustica dello spettro a righe di una sostanza in spettroscopia. La natura ondulatoria dell'elettrone, "vincolato" dal nucleo che lo attrae, rende l'atomo molto simile ad uno strumento musicale.

Il modello quantistico di Bohr-Sommerfeld acquista con De Broglie caratteristiche ondulatorie che ne giustificano i postulati di base.

5.3 La meccanica ondulatoria di Schrödinger

L'ipotesi di De Broglie fu generalizzata e formalizzata dal fisico austriaco E. Schrödinger, che nel 1926 ottenne un'equazione valida per il moto di una qualsiasi particella in un campo di forza, detta **equazione d'onda Ψ** (la lettera greca psi) o **equazione di Schrödinger**.

L'equazione d'onda, che descrive l'elettrone ha caratteristiche analoghe a quelle che descrivono le **onde stazionarie** nella meccanica classica. In entrambi i casi l'onda modifica la sua ampiezza passando alternativamente da valori positivi a negativi. I punti in cui il segno dell'onda cambia (da positivo a negativo o viceversa) e l'onda presenta ampiezza nulla si chiamano **nodi**.

L'**equazione d'onda di Schrödinger** può essere applicata anche ad atomi diversi da quello dell'Idrogeno e risolta (anche se attraverso approssimazioni) con risultati in buon accordo con i dati sperimentali.
Quando si risolve l'equazione d'onda per un atomo particolare si ottiene una equazione parametrica, detta **funzione d'onda Ψ**, che presenta come **parametri** i primi tre numeri quantici, **n, l, m**.
Una funzione d'onda alla quale vengano attribuiti opportuni valori numerici ai numeri quantici individua lo stato di un particolare elettrone e prende il nome di **funzione orbitalica** o **funzione orbitale.**.
Ogni funzione orbitale corrisponde ad uno **stato stazionario** dell'elettrone-onda.

Schrödinger arrivò alla conclusione che l'equazione d'onda che descrive un oscillatore meccanico poteva essere applicata anche all'atomo. Ora in acustica se la frequenza fondamentale è x la frequenza della seconda, terza, quarta......ennesima armonica sarà 2x, 3x, 4x......nx. In altre parole sarà sufficiente un solo parametro (il numero intero positivo n = 1,2,3..) per individuare qualsiasi armonica.
Nel caso delle onde di Schrödinger il problema è più complesso poiché le onde in questione sono tridimensionali e sono necessari tre parametri per determinare una qualsiasi armonica. Tali parametri saranno anche in questo caso necessariamente quantizzati visto che l'onda in questione è un'onda vincolata e quindi stazionaria.

La natura ondulatoria dell'elettrone, "vincolato" dal nucleo che lo attrae, rende l'atomo molto simile ad uno strumento musicale.

Tuttavia la meccanica che descrive le proprietà ondulatorie delle particelle quali l'elettrone differisce in modo sostanziale dalla meccanica classica ed è nota come **meccanica quantistica**.

La meccanica quantistica ci permette di ottenere informazioni su di una particella risolvendo l'equazione d'onda. L'informazione che si ottiene non è la posizione e la velocità della particella, ma la probabilità di trovarla in una determinata regione di spazio.

Dati certi valori ai numeri quantici n. l ed m, le soluzioni dell'equazione di Schrödinger non forniscono le coordinate del punto P in cui si dovrebbe trovare l'elettrone rispetto al nucleo posto idealmente all'origine degli assi, ma il valore che in quel punto assume la funzione d'onda Ψ.

Ciò costringe ad abbandonare il concetto di traiettoria definita e quindi di orbita, per introdurre quello di **orbitale**, inteso come regione di spazio intorno al nucleo alla quale associare una certa probabilità di trovarvi l'elettrone.

Si può dunque descrivere il comportamento di un elettrone attorno ad un nucleo mediante la risoluzione dell'equazione di Schrödinger dove l'energia potenziale è quella esercitata da una carica positiva localizzata sull'origine (nucleo). Il sistema più semplice è l'atomo di idrogeno che contiene un solo elettrone ed è l'unico sistema per cui l'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente.

Come abbiamo già detto in precedenza, l'equazione d'onda che descrive il comportamento degli elettroni all'interno di un atomo presenta diverse soluzioni possibili, dette **funzioni d'onda Ψ** o **funzioni orbitaliche** o, semplicemente, **orbitali**. Gli orbitali **s**, **p**, **d**, **f** sono descritti da altrettante funzioni orbitaliche. Lo stato di un elettrone è descritto dalla *funzione d'onda Ψ.*

Tuttavia la funzione d'onda Ψ non ha significato fisico diretto. Si può invece dimostrare che la funzione Ψ^2, nota come **densità di probabilità** fornisce la probabilità di trovare l'elettrone nell'unità di volume, in un determinata posizione dello spazio ad una data distanza dal nucleo ed è quindi proporzionale alla **densità di carica** presente.

Si noti l'analogia con la radiazione elettromagnetica, nel caso in cui si applichino grandezze caratteristiche del modello ondulatorio ad un singolo fotone. In un'onda elettromagnetica l'energia per unità di volume è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda A^2, dove l'ampiezza è data dall'intensità del campo elettrico o del campo magnetico ad esso concatenato. Se ora passiamo dal continuo al discreto e consideriamo la radiazione come un insieme di fotoni, A^2 diventa una misura del numero di fotoni presenti nell'unità di volume e, per un singolo fotone, della probabilità di trovarlo nell'unità di volume.

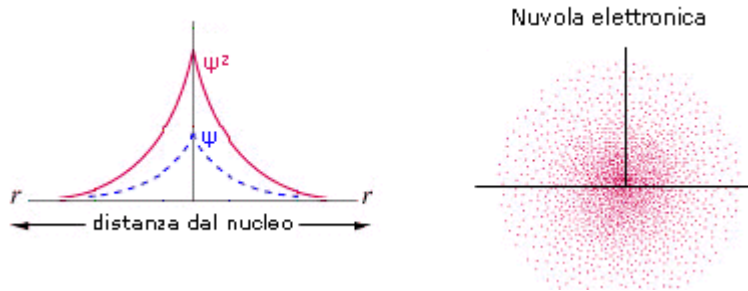
Mentre Ψ può assumere anche valori negativi (l'ampiezza di un'onda può essere sia positiva che negativa), Ψ^2 assume solo valori positivi (il quadrato di un valore negativo è sempre positivo ed una probabilità negativa non ha senso)

Le funzioni d'onda più semplici sono quelle che descrivono gli orbitali s.
Le **funzioni d'onda Ψ(s)** sono sfericamente simmetriche. La probabilità di trovare l'elettrone è la stessa in tutte le direzioni, variando solo con la distanza dal nucleo.

La **rappresentazione di un'orbitale** può essere fatta in modi diversi. Possiamo vederli esemplificati utilizzando una funzione orbitale particolarmente semplice, quella che descrive l'orbitale s del primo livello energetico (**orbitale 1s**) dell'atomo di Idrogeno.

1) Il modo più diretto di rappresentare un'orbitale è di tracciare la **funzione orbitalica Ψ** in dipendenza dal raggio. Per l'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno essa vale

$$\Psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot (a_o)^3}} e^{-(r/a_o)}$$

Si osserva facilmente che per r → 0 il valore della funzione tende a $\Psi(1s) = 1/\sqrt{\pi \cdot (a_o)^3}$, mentre per r → ∞ la funzione tende a zero. Il suo valore decresce dunque in modo esponenziale man mano che ci allontaniamo dal nucleo. *L'orbitale 1s è infinitamente esteso* (tutti gli orbitali lo sono).

2) Poiché tuttavia la funzione orbitalica Ψ non presenta un significato fisico diretto si preferisce rappresentare l'orbitale riportando l'andamento della **funzione densità di probabilità Ψ^2**. Si osserva facilmente che, per l'orbitale 1s, essa presenta lo stesso andamento della funzione orbitalica. La probabilità Ψ^2 di trovare l'elettrone nell'unità di volume è massima e pari a $\Psi^2(1s) = 1/\pi \cdot (a_o)^3$ in corrispondenza del nucleo (r = 0), mentre diminuisce progressivamente allontanandoci da esso (r → ∞).

L'andamento di tale funzione viene spesso rappresentato in tre dimensioni attraverso la cosiddetta **nuvola di carica** o **nuvola elettronica**. Idealmente si può immaginare di osservare l'elettrone ad intervalli di tempo regolari e di riportare le sue posizioni come punti intorno al nucleo. Si ottiene una nebbia di punti che sfuma radialmente, detta appunto nuvola elettronica. Essa rappresenta una mappatura della funzione Ψ^2. Nelle regioni dove la nuvola è più concentrata e la densità di punti è maggiore, risulta anche maggiore la probabilità di trovarvi l'elettrone.La probabilità Ψ^2 di trovare l'elettrone nell'unità di volume è massima in corrispondenza del nucleo (r = 0), mentre diminuisce progressivamente allontanandoci da esso (r → ∞). Ma in realtà il massimo di densità di probabilità non implica il massimo di probabilità.

3) Possiamo rendercene conto ricorrendo alla **funzione di distribuzione radiale della probabilità**, un modo alternativo di rappresentazione dell'orbitale che presenta il pregio di descriverlo in modo più intuitivo. Dividiamo lo spazio intorno al nucleo in gusci sferici concentrici di spessore infinitesimo dr. Il volume di un generico guscio di superficie $4\pi r^2$, che si trovi a distanza r, sarà pari a $4\pi r^2 dr$ e la probabilità di trovarvi l'elettrone si otterrà ovviamente come prodotto della probabilità di trovare l'elettrone nell'unità di volume Ψ^2 ed il volume del guscio stesso.

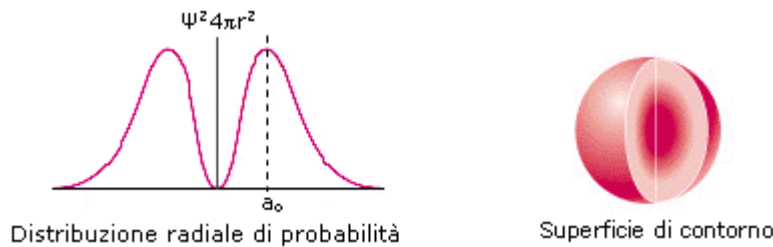
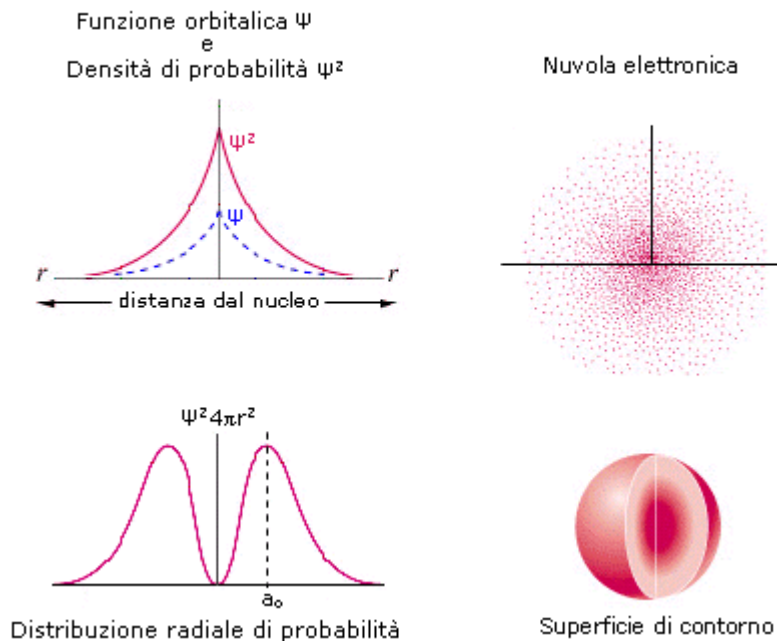
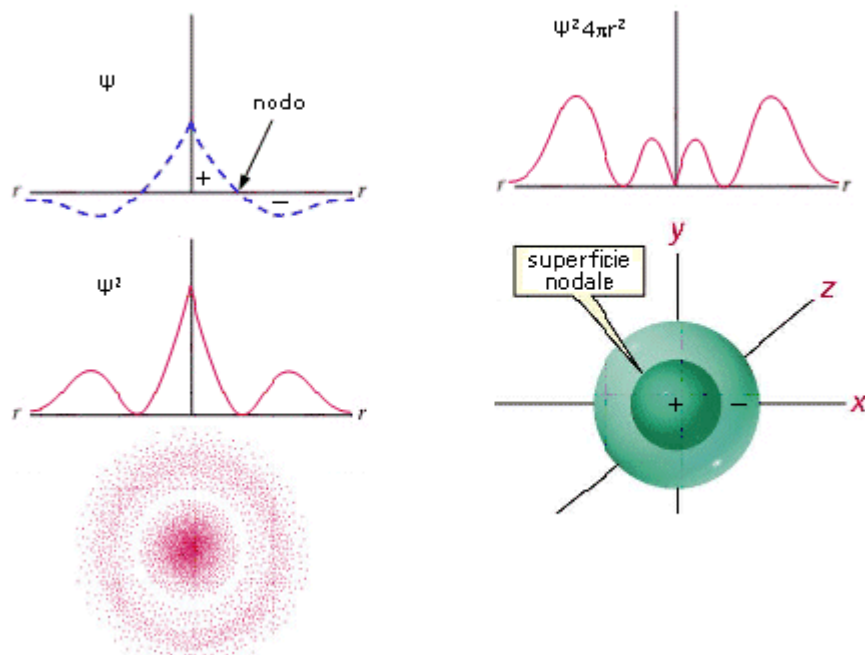
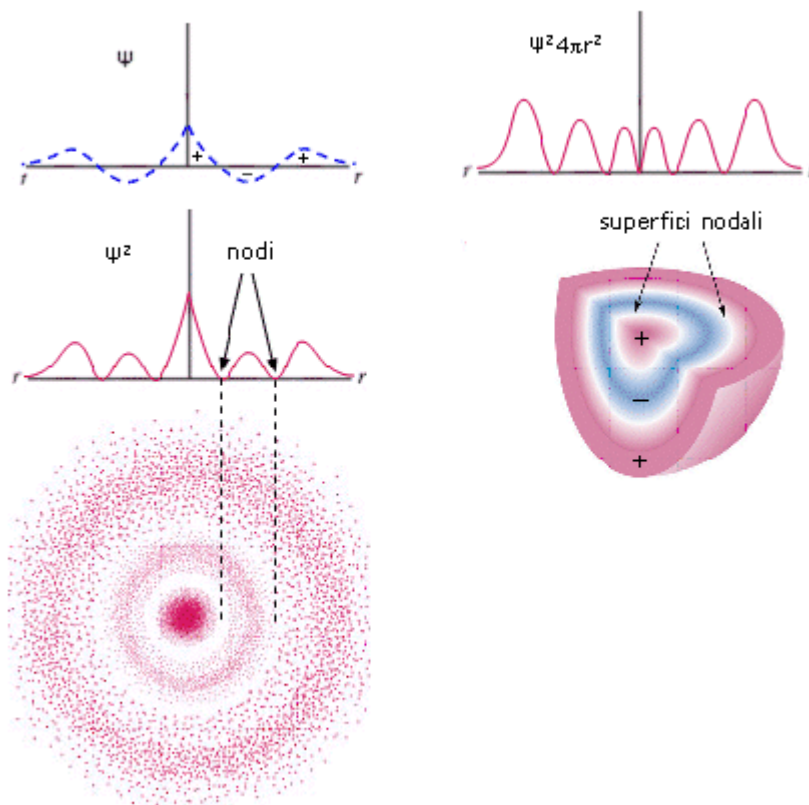
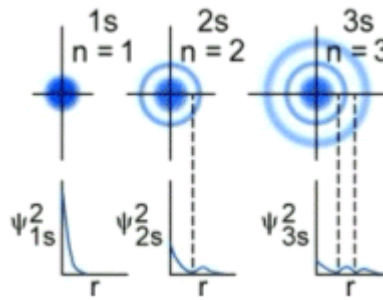
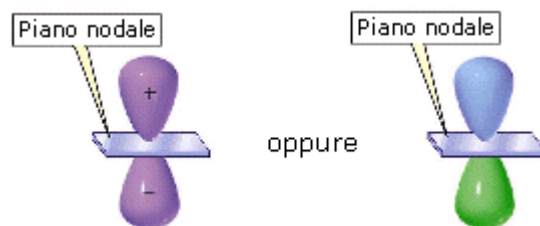
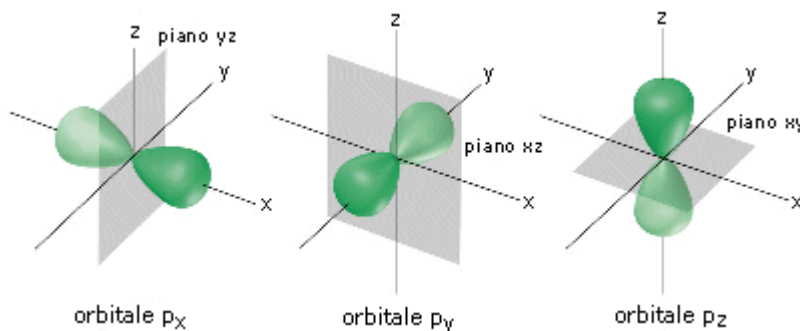
$$dP = \Psi^2\, 4\pi r^2 dr.$$

Il rapporto dP/dr rappresenta la variazione della probabilità al variare della distanza dal nucleo ed è quindi una funzione di distribuzione della probabilità in funzione del raggio (radiale)

$$dP/dr = \Psi^2\, 4\pi r^2$$

Tale funzione vale zero in corrispondenza del nucleo (r = 0) in quanto un punto possiede volume nullo, presenta un massimo in corrispondenza di a_o (che per l'atomo di Idrogeno è pari 0.53Å e corrisponde al raggio della prima orbita di Bohr) e si annulla all'infinito.

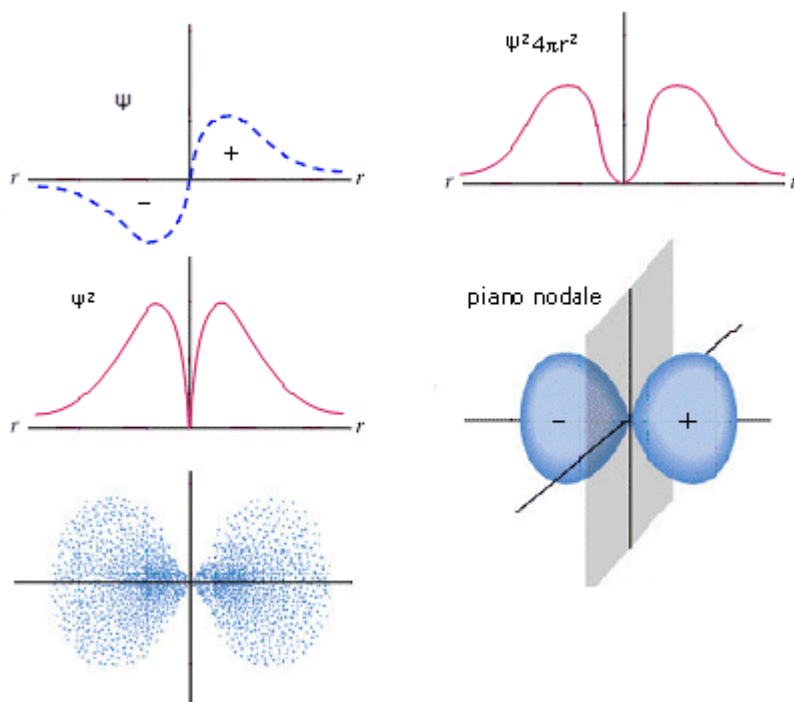
Se sommiamo le probabilità di trovare l'elettrone in ciascun guscio fino ad una certa distanza r, otteniamo la probabilità totale di trovare l'elettrone nel volume compreso tra 0 ed r. (ciò equivale a

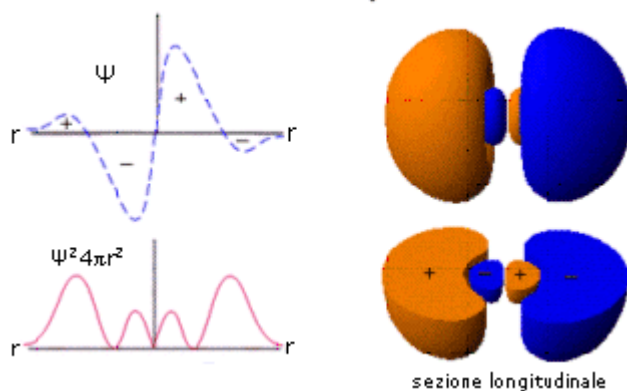
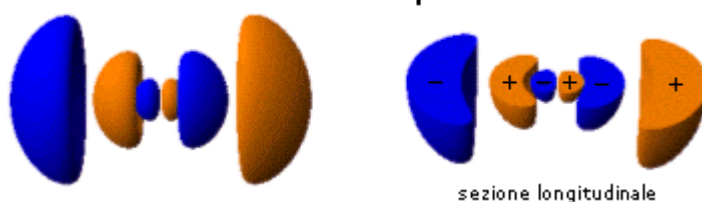
calcolare l'integrale della funzione da 0 ad r). Tale probabilità complessiva è pari all'area sottesa dalla curva di distribuzione della probabilità. Poiché la funzione si annulla all'infinito, per ottenere una probabilità del 100% è necessario considerare un volume infinitamente grande intorno al nucleo.

4) Se tuttavia ci accontentiamo di una probabilità inferiore, ad esempio del 95% o del 98%, possiamo individuare una superficie tale che la probabilità di trovarvi l'elettrone all'interno sia quella desiderata ed assumere il volume così individuato come rappresentativo dell'orbitale in questione. Tale superficie, detta **superficie di contorno** (*boundary surface*) o **superficie di inviluppo** o **superficie limite**, è sferica per gli orbitali s.

Anche l'**orbitale 2s** (orbitale s del secondo livello energetico) è sfericamente simmetrico, ma ad una certa distanza dal nucleo la funzione d'onda Ψ si annulla e da positiva diventa negativa (**nodo**). All'interno della superficie di controrno è pertanto presente una **superficie nodale** che separa la regione interna in cui la funzione d'onda è positiva dalla regione più esterna in cui la funzione d'onda è negativa. La superficie nodale, a probabilità nulla, separa due massimi, uno più vicino al nucleo ed un massimo principale più lontano.

Per l'**orbitale 3s** la funzione di distribuzione radiale di probabilità presenta tre massimi (due secondari e un massimo principale) e due punti nodali. La superficie di inviluppo contiene quindi due superfici nodali.

Gli **orbitali ns** dei livelli superiori mantengono la simmetria sferica e presentano n massimi di densità elettronica ed n-1 superfici nodali (con n = livello energetico di appartenenza).

Gli **orbitali p** hanno simmetria cilindrica, possiedono cioè un asse preferenziale e non cambiano segno per rotazione attorno ad esso. Sono costituiti da due lobi ad elevata densità elettronica (in cui la funzione d'onda Ψ assume segno opposto) ed un **piano nodale** nell'origine (nucleo). Spesso le superfici di contorno vengono rappresentate con un colore diverso per i due lobi ad indicare il diverso segno (positivo e negativo) della funzione d'onda.

Gli orbitali p sono tre per livello energetico (tranne il primo livello energetico) ed essendo orientati uno perpendicolarmente all'altro nella direzione dei tre assi cartesiani, vengono indicati con la notazione: p_x, p_y, p_z.

Gli **orbitali 2p** presentano un piano nodale passante per il nucleo che separa due lobi in cui la funzione d'onda Ψ presenta segni opposti senza alcuna altra superficie nodale al loro interno.

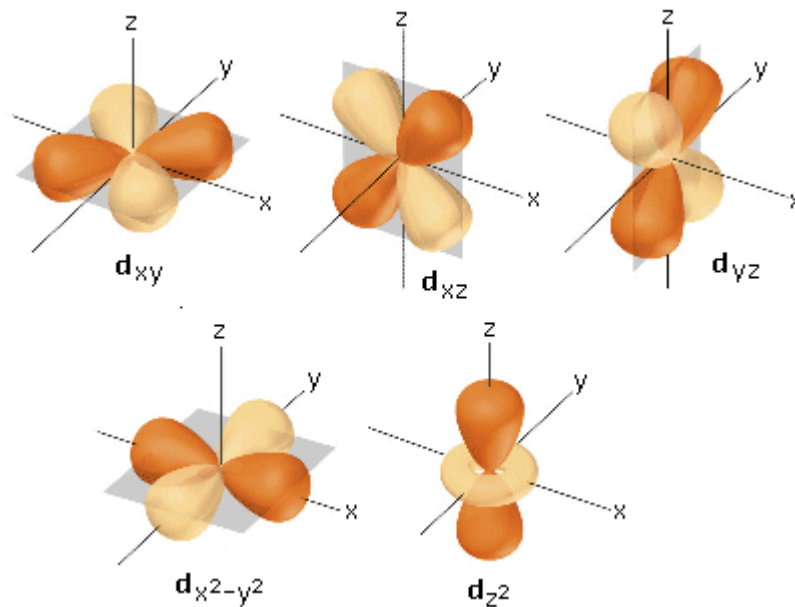
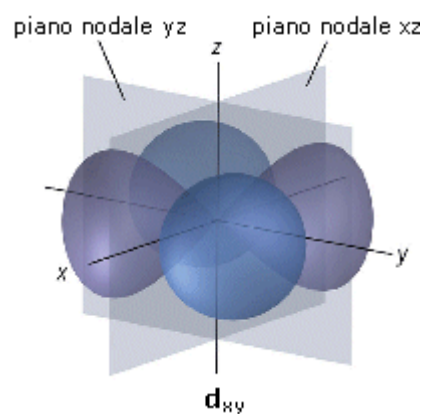
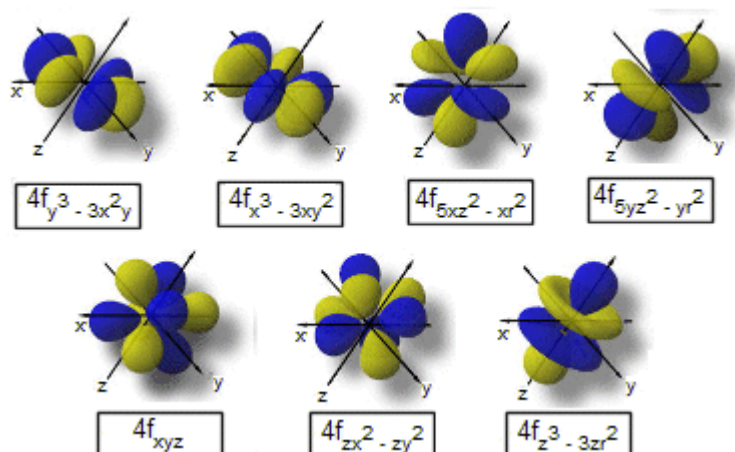
orbitale 2p

ψ

ψ²4πr²

ψ²

piano nodale

Gli **orbitali 3p** presentano un piano nodale passante per il nucleo che separa due lobi ad elevata densità elettronica. Ciascun lobo è diviso da una superficie nodale in due regioni in cui la funzione d'onda Ψ presenta segni opposti. La superficie nodale, a probabilità nulla, suddivide ciascun lobo in due massimi di probabilità, uno secondario più vicino al nucleo ed uno principale più lontano.

Gli **orbitali 4p** presentano ciascun lobo suddiviso in 3 regioni (in cui la funzione d'onda Ψ presenta segni alternativamente opposti) da due superfici nodali.

Gli **orbitali np** dei livelli superiori mantengono la simmetria cilindrica e presentano ciascun lobo suddiviso in n-1 regioni a massima densità elettronica separate da n-2 superfici nodali (con n = livello energetico di appartenenza).

Gli **orbitali d** sono 5 per livello energetico (tranne i primi due livelli energetici). Quattro di essi sono tetralobati con i 4 lobi in cui la funzione d'onda Ψ assume segno alternativamente opposto. Il quinto orbitale d è bilobato con una regione anulare (in cui la funzione d'onda ssume segno opposto) ad alta densità elettronica che circonda il nucleo.

Gli orbitali d tetralobali presentano due piani nodali. Ad esempio l'orbitale $\mathbf{d}_{xy}$ presenta due piani nodali perpendicolari che si intersecano sull'asse z

Gli **orbitali f** sono 7 per livello energetico (tranne i primi tre livelli energetici).

Il significato generale dei numeri quantici n, l ed m rimane inalterato anche se è necessario fare le seguenti precisazioni:

a) Il valore assunto da 'n' determina l'energia dell'orbitale ed individua i **7 livelli energetici** possibili, detti anche **strati** o **gusci**.
b) il valore assunto da 'l' è associabile al **tipo ed alla forma dell'orbitale**. Esistono **4 tipi** di orbitali. Gli orbitali 's' presentano simmetria sferica, gli orbitali 'p' presentano una forma a otto di rotazione, gli orbitali 'd' ed 'f' forme complesse.
c) il valore assunto da 'm' è associabile al **numero di orbitali per tipo presenti in ciascun livello energetico**.
d) Naturalmente anche il modello di Schrödinger prevede l'esistenza del quarto numero quantico di spin e non possono essere presenti più di due elettroni per orbitale

1° Livello energetico
1 orbitale s (**1s**) capienza max: 2 elettroni

2° Livello energetico
1 orbitale s (**2s**) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (**2p**) capienza max: 6 elettroni

3° Livello energetico
1 orbitale s (**3s**) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (**3p**) capienza max: 6 elettroni
5 orbitali d (**3d**) capienza max: 10 elettroni

4° Livello energetico
1 orbitale s (**4s**) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (**4p**) capienza max: 6 elettroni
5 orbitali d (**4d**) capienza max: 10 elettroni
7 orbitali f (**4f**) capienza max: 14 elettroni

I **livelli successivi** presentano al massimo la struttura orbitalica del quarto livello. Gli atomi più pesanti, come l'Uranio, hanno elettroni a sufficienza per occupare 7 livelli energetici, senza tuttavia riuscire a riempirli completamente.

Anche se, in teoria, i livelli energetici più esterni possono presentare tutti i tipi di orbitali, in pratica un atomo non possiede mai un numero di elettroni sufficiente a riempire tutti i possibili orbitali esterni. Così la struttura orbitalica di un atomo è, in pratica, la seguente

Livello	**Orbitali consentiti**				**Campienza elettronica**
1°	***1s***				**2**
2°	***2s***	***2p***			2+6=**8**
3°	***3s***	***3p***	***3d***		2+6+10=**18**
4°	***4s***	***4p***	***4d***	***4f***	2+6+10+14=**32**
5°	***5s***	***5p***	***5d***	***5f***	"
6°	***6s***	***6p***	***6d***		"
7°	***7s***				"

I tre orbitali p di un medesimo livello energetico presentano lo stesso contenuto energetico e si dicono pertanto **isoenergetici** o **degeneri**. Questo accade anche per i cinque orbitali d di un medesimo livello energetico e per i sette orbitali f di un medesimo livello energetico.

5.4 La meccanica matriciale di Heisenberg

Nello stesso periodo in cui Schrödinger metteva a punto la sua equazione, apparve un lavoro teorico sulla teoria dei quanti di un giovane fisico tedesco, Werner Heisenberg.
Secondo Heisenberg le variabili meccaniche delle particelle. quali la posizione, la quantità di moto, la forza etc potevano essere rappresentate non da numeri ordinari, ma attraverso strutture matematiche complesse, dette matrici. L'algebra delle matrici è molto simile all'algebra ordinaria con la notevole eccezione che la moltiplicazione non gode della proprietà commutativa. Nell'algebra delle matrici il prodotto A x B non è necessariamente uguale al prodotto B x A.

Heisenberg dimostrò che se si rappresentano tutte le grandezze che compaiono nelle equazioni della meccanica classica come matrici e si introduce la condizione aggiuntiva che la differenza tra il prodotto della quantità di moto (p) per la posizione della particella (x) e il prodotto della posizione per la quantità di moto sia uguale ad $\hbar \cdot i$, con h costante di Planck ed i unità immaginaria, si ottiene una teoria che permette di descrivere tutti i fenomeni quantistici noti.

$$p \cdot x - x \cdot p = \hbar \cdot i$$

Se vivessimo in un mondo in cui h = 0, il prodotto px sarebbe uguale al prodotto xp, varrebbe la proprietà commutativa e tutte le relazioni quantistiche si ridurrebbero alla formulazione classica. La realtà del mondo delle particelle non sarebbe governata da fenomeni di tipo discreto, ma di tipo continuo.

Heisenberg pose inizialmente la sua meccanica matriciale in alternativa alla meccanica ondulatoria di Schrödinger. Ma quando Paul Maurice Adrien Dirac venne a conoscenza della meccanica delle matrici pubblicò un articolo nel quale dimostrò che la formulazione di Schrödinger e di Heisenberg erano equivalenti sul piano matematico. Le matrici di Heisenberg rappresentavano infatti le soluzioni tabulate dell'equazione di Schrödinger e nella soluzione di qualsiasi problema quantistico si può usare indifferentemente la meccanica ondulatoria o la meccanica delle matrici.

5.4.1 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Sebbene oggi venga prevalentemente utilizzato l'approccio ondulatorio di Schrödinger, la meccanica matriciale di Heisenberg ha prodotto un risultato teorico di enorme portata, che ci costringe a mettere in discussione dalle radici il nostro modo di concepire la realtà.

Posto che in meccanica quantistica si dicono coniugate coppie di grandezze il cui prodotto ha le dimensioni di un momento angolare, Heisenberg dimostrò che non è possibile misurare simultaneamente con una precisione grande a piacere due **variabili coniugate**.
Se consideriamo ad esempio le due variabili coniugate:

- **posizione x** di una particella rispetto all'origine di un sistema di riferimento nella direzione x
- **quantità di moto p** = mv della medesima particella

le indeterminazioni o incertezze nelle loro misure **Δx** e **Δp** devono soddisfare la relazione

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$$

nota come **principio di indeterminazione**.
In pratica se misuriamo contemporaneamente la **posizione** e la **quantità di moto** di una particella, esisterà necessariamente una indeterminazione (incertezza) nella misura delle due variabili, tale che il loro prodotto è sempre maggiore o uguale ad un mezzo acca tagliato.

Una relazione analoga vale anche per altre coppie di variabili coniugate, come ad esempio per l'energia di una particella ed il tempo necessario per misurare tale energia.

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{1}{2}\hbar$$

Si noti che Heisenberg ricavò tali relazioni direttamente dal formalismo matematico della teoria quantistica ed il principio risulta pertanto valido nella misura in cui vale la descrizione quantistica della realtà.
Il principio di indeterminazione non deriva dunque da una carenza nelle nostre tecniche di misurazione, ma è una conseguenza della teoria e, se questa è esatta, delle leggi di natura che la teoria descrive.

Il principio di indeterminazione condiziona evidentemente il livello di precisione delle nostre misurazioni e pone in definitiva dei limiti alla nostra capacità di conoscere la realtà. Infatti il miglior risultato che possiamo ottenere è quello in cui il prodotto delle indeterminazioni sia uguale ad un mezzo acca tagliato.

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{1}{2}\hbar$$

In questa caso le indeterminazioni sono inversamente proporzionali. Se dunque poniamo $\Delta x \rightarrow 0$, allora $\Delta p \rightarrow \infty$ il che significa che se tentiamo di rendere assolutamente precisa la misura della posizione di una particella (annullando l'incertezza insita nella sua determinazione), non possiamo più avere alcuna informazione riguardo alla sua quantità di moto, visto che l'indeterminazione ad essa associata diventa infinita e viceversa.

Si tratta di un'ulteriore conferma che in meccanica quantistica non è più possibile parlare di traiettorie determinate e quindi di orbite.

Certamente quando si ha a che fare con misurazioni di oggetti macroscopici è possibile trascurare il principio di indeterminazione senza incorrere in errori importanti.

Ad esempio per un corpo di massa 1 kg, tenendo conto che $\hbar$ presenta un ordine di grandezza di 10^{-34} J s, possiamo in linea di principio determinare la sua posizione con un'indeterminazione di 10^{-15} m (con una precisione dell'ordine delle dimensioni di un nucleo atomico) e contemporaneamente la sua velocità con un'indeterminazione di 10^{-16} m/s, pari a 0,3 mm al secolo!

Ma nel caso di atomi e particelle subatomiche l'indeterminazione diviene ineludibile. Prendiamo ad esempio l'elettrone che viaggia intorno al suo nucleo. Esso possiede una velocità dell'ordine di un centesimo della velocità della luce.
La velocità dell'elettrone nell'atomo si può stimare eguagliando forza centrifuga e forza centripeta. Si ottiene

$$v = \sqrt{\frac{ke^2}{mr}}$$

dove
m ≈ 10^{-30} kg è la massa dell'elettrone,
e ≈ 10^{-19} C è la carica dell'elettrone,
k ≈ 10^{-9} è la costante di Coulomb
r ≈ 10^{-10} m sono le dimensioni tipiche di un atomo.

Sostituendo opportunamente si ottengono valori dell'ordine di 10^6 m/s (circa un centesimo della velocità della luce).
Se ora ci proponiamo di misurare la velocità effettiva dell'elettrone con un'incertezza dell'1% pari a 104 m/s (1% di 10^6 m/s) dovremmo accontentarci di misurare la sua posizione con un errore di 10^{-8} m circa l'1% delle dimensioni atomiche.

$$\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar}{m\Delta v} = \frac{10^{-34}}{10^{-30}10^{4}} = 10^{-8}\,m$$

Possiamo dunque in un certo senso affermare che tanto più grande (massiccio) è un oggetto, tanto minori sono le sue caratteristiche ondulatorie (infatti $\lambda = h/mv$) e tanto minore è la sua indeterminazione, cosicché gli oggetti macroscopici sono 'in pratica' perfettamente localizzabili.

I minuscoli elettroni presentano invece uno spiccato carattere ondulatorio ed una forte indeterminazione relativa, rendendo perciò necessario tutto lo spazio in più che noi osserviamo intorno al nucleo e che noi chiamiamo orbitale. Se cercassimo di confinare l'elettrone in una regione più piccola la sua lunghezza d'onda sarebbe costretta a diminuire ed è facile verificare che in tal caso l'elettrone vedrebbe aumentata la sua quantità di moto e quindi la sua energia cinetica.

Lo stesso ragionamento fu utilizzato per escludere la presenza di elettroni nel nucleo quando fu accertata l'emissione di radiazione beta da nuclei radioattivi. Infatti un elettrone confinato nella piccolissima regione nucleare (10^{-15} m) avrebbe un'energia troppo grande e verrebbe subito espulso. Gli elettroni che formano la radiazione beta devono quindi formarsi al momento del decadimento e non essere preesistenti ad esso.

5.5 L'equazione relativistica di Dirac

La meccanica ondulatoria di Schrödinger e tutti gli sviluppi fino al 1927 non sono relativistici. Tutti i tentativi fino ad allora compiuti per integrare la relatività ristretta alle equazioni quantistiche avevano portato a risultati assurdi o in netto contrasto con i dati sperimentali.
Nel 1928 finalmente Dirac trovò una equazione quantistico relativistica in grado di descrivere l'elettrone. Essa si riduce naturalmente per piccole velocità all'equazione di Schrödinger.
L'equazione di Dirac porta però un risultato notevole. Essa dà infatti automaticamente lo spin ed il momento magnetico dell'elettrone. Mentre queste proprietà in approssimazione non relativistica devono essere aggiunte e postulate separatamente, esse derivano direttamente dal formalismo matematico di Dirac.
L'equazione di Dirac descrive in realtà non solo il moto degli elettroni, ma anche di particelle di massa uguale, ma di carica positiva, del tutto sconosciute al tempo di Dirac. Ciò fu considerato da Dirac un grave difetto della teoria, tanto che egli tentò inutilmente di verificare se esse potevano essere identificate con i protoni.
In realtà Dirac aveva postulato l'esistenza dell'antiparticella dell'elettrone, il positrone, scoperto poi da C.D. Anderson nei raggi cosmici solo nel 1932.

5.6 Meccanica quantistica: interpretazioni

La nuova meccanica dei quanti pose notevoli problemi non solo nell'interpretazione fisica del formalismo matematico, ma accese un importante dibattito di natura filosofica ed epistemologica sulle sue implicazioni gnoseologiche.

5.6.1 Il microscopio di Heisenberg

Heisenberg non si limitò a dar forma matematica al principio di indeterminazione, ma cercò in qualche modo di esplicitarne il significato che esso poteva assumere nell'ambito di una nuova teoria della conoscenza. Famoso rimane in questo senso l'esperimento mentale che egli propose nel 1927, noto come microscopio di Heisenberg.

Un esperimento mentale (o concettuale) è un esperimento "pensato" (Gedanke Experiment) e non realizzato, in cui lo sperimentatore può immaginare qualsiasi strumento o artificio, anche se non ancora tecnologicamente attuabile, purché il suo funzionamento sia compatibile e non contraddica le leggi della fisica.
Heisenberg immaginò dunque di voler osservare un elettrone inizialmente fermo, illuminandolo attraverso un fotone gamma avente lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza rispetto alle dimensioni dell'elettrone ($r_e \approx 10^{-15}$ m). Ricordiamo infatti che le onde possono essere usate per studiare oggetti che abbiano dimensioni maggiori o almeno dello stesso ordine di grandezza della lunghezza dell'onda usata[28].

Tuttavia, a causa della natura ondulatoria della luce, vi è una limitazione nel potere di risoluzione di uno strumento ottico. Due punti possono essere "risolti", cioè essere percepiti come separati, se la distanza che li divide è superiore alla lunghezza d'onda della radiazione usata per osservarli. Se illuminiamo un oggetto con luce visibile ($\lambda \approx 0{,}5\mu$) non riusciremo a distinguere particolari di dimensioni inferiori a 0.5μ .

Per questo motivo possiamo affermare che l'incertezza sulla posizione dell'elettrone sarà, in prima approssimazione, dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce utilizzata

$$\Delta x \approx \lambda$$

Appena viene colpito dal fotone, l'elettrone cambia velocità e direzione per effetto Compton, assorbendo una certa porzione dell'energia del fotone. Ricordando che la quantità di moto di un fotone è pari a

$$p_{fotone} = \frac{h}{\lambda}$$

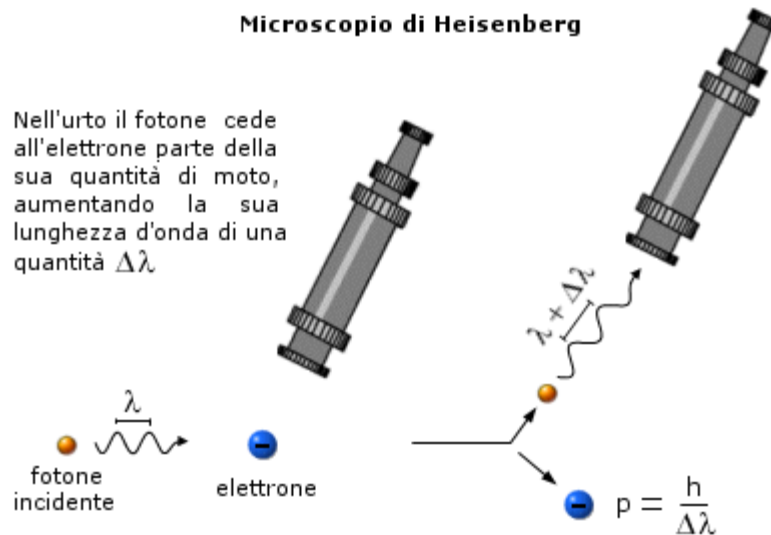
l'elettrone assumerà quindi dal fotone una quantità di moto incognita il cui valore può variare da 0 a $\frac{h}{\lambda}$. La quantità di moto dell'elettrone presenterà quindi un'incertezza dello stesso ordine di grandezza della quantità di moto che il fotone potrebbe cedergli, pari a

---

[28]Le onde che investono una nave ancorata lasciano un'ombra d'acqua calma grazie ad un fenomeno di diffrazione, studiando il quale è possibile risalire alla forma della nave. Ma se le stesse onde investono un palo affiorante il fenomeno è insensibile. Non incontreremo invece alcuna difficoltà ad analizzare la forma del palo studiandone l'ombra prodotta da onde luminose..

$$\Delta p \approx \frac{h}{\lambda}$$

da cui, sostituendo la lunghezza d'onda dell'elettrone con Δx, otteniamo

$$\Delta x \, \Delta p \approx h$$

La prima considerazione è che il principio di indeterminazione è una conseguenza della natura ondulatoria e quantizzata della materia. La distanza cruciale al di sotto della quale non ha più senso parlare di un'onda è la sua lunghezza d'onda. In altre parole noi definiamo come "onda" solo qualcosa che compie almeno una oscillazione completa, cioè che percorre almeno una lunghezza d'onda. Un'onda occupa quindi almeno una regione pari alla sua lunghezza.
In modo analogo la natura ondulatoria della materia introduce una indeterminazione in natura. La lunghezza d'onda della particella definisce una regione di incertezza, nel cui ambito la posizione della particella è sconosciuta ed inconoscibile.

La seconda considerazione è che, mentre nel mondo macroscopico noi possiamo interagire senza limitazioni con gli oggetti della nostra conoscenza, misurarli ed ottenere informazioni da essi senza modificarli in modo sostanziale, nel mondo subatomico non è per principio possibile trascurare le perturbazioni che le nostre misure arrecano alle stesse grandezze che misuriamo. Per poter misurare la posizione di un elettrone noi dobbiamo interagire con esso inviandogli almeno un fotone, ma questa interazione altera in modo imprevedibile lo stato di moto dell'elettrone.

Nel campo delle particelle atomiche e subatomiche è dunque necessario rinunciare alla pretesa di determinare in modo esatto tutte le variabili del moto. Alla classica visione deterministica del mondo è quindi necessario sostituire una visione probabilistica, in accordo con l'interpretazione di Born.
Si tratta però di una probabilità diversa rispetto a quella utilizzata dai fisici della seconda metà dell'Ottocento per costruire la meccanica statistica.
In quel caso le molecole di un gas venivano descritte su basi statistico-probabilistiche solo a causa dell'incompletezza dell'informazione sulle singole particelle.
Se noi infatti conoscessimo le condizioni iniziali di ogni singola particella del gas, possibilità questa che non viene per principio negata dalla meccanica statistica, saremmo in grado di determinare qualsiasi variabile con una precisione grande a piacere.

Il principio di indeterminazione distrugge dalle fondamenta questo modo di pensare. Noi non possiamo prevedere i movimenti delle singole particelle perché siamo nell'impossibilità teorica, e non solo pratica, di conoscere con esattezza le condizioni iniziali.
Inoltre la probabilità quantistica presenta caratteristiche peculiari rispetto alla probabilità ordinaria, delle quali parleremo in seguito,

5.6.2 Principio di complementarietà e interpretazione di Copenaghen

La scuola di Bohr a Copenaghen divenne negli anni tra il 1920 ed il 1930, il punto di riferimento per tutti coloro che si occupavano di meccanica quantistica. È qui che nasce una lettura critica ed una sintesi filosofica dei fenomeni connessi con il mondo dei quanti che va sotto il nome di **interpretazione di Copenaghen**.
I due cardini di tale interpretazione sono, da una parte l'interpretazione probabilistica di Born e di Heisenberg legate al significato della funzione Ψ^2 e del principio di indeterminazione e dall'altra il cosiddetto principio di complementarietà introdotto da Bohr.
Nella sua interpretazione della meccanica quantistica Bohr pose l'accento sulla inadeguatezza del nostro linguaggio a descrivere i fenomeni quantistici.
Inoltre, afferma Bohr, è sbagliato pensare che il compito della fisica sia quello di scoprire come la natura è. La fisica verte su ciò che della natura si può dire.
Inoltre nella meccanica quantistica non è più possibile ignorare deliberatamente le interazioni tra apparato di misura e oggetto dell'indagine. Infatti l'atto stesso di osservare un oggetto quantistico ne modifica in linea teorica lo stato.

Nell'interpretazione di Bohr i concetti di particella e di onda cessano di essere incompatibili proprio per il fatto che il comportamento ondulatorio o corpuscolare dell'oggetto studiato dipendono dal tipo di esperimento e dal dispositivo sperimentale messo in atto per le misurazioni.

Bohr tiene ad esempio a sottolineare il fatto che gli stessi strumenti, costruiti per misurare variabili diverse, come ad esempio la posizione e la quantità di moto, sono essi stessi diversi ed incompatibili. Per misurare distanze occorrono infatti regoli rigidi ed indeformabili. Per misurare quantità di moto sono invece necessari strumenti con parti mobili in grado di deformarsi all'impatto, di fatto incompatibili con i primi.

Particelle ed onde sono dunque per Bohr complementari e devono ritenersi due manifestazioni di una stessa realtà che noi catturiamo in modo diverso per il fatto che essa viene modificata dal tipo di osservazione.

In sintesi l'interpretazione di Copenaghen della teoria quantistica da una parte rifiuta il determinismo sostituendo ad esso il carattere statistico-probabilistico della realtà, dall'altra produce una revisione radicale del concetto di oggettività, accettando che la realtà possa dipendere parzialmente dal modo in cui scegliamo di osservarla.

In altre parole, mentre nella fisica classica la realtà oggettiva esiste indipendentemente dall'osservatore, nella fisica quantistica, il modo in cui decidiamo di misurare l'oggetto condiziona l'immagine stessa che di questo oggetto ci possiamo rappresentare: *la realtà oggettiva non ha più esistenza autonoma a prescindere dall'osservatore*.

Nella primissima versione dell'Interpretazione di Copenaghen l'azione, attraverso la quale l'oggetto quantistico acquistava significato reale, doveva essere individuata nel pensiero dell'**osservatore cosciente**.

Successivamente si è arrivati a formulare una versione dell'Interpretazione di Copenaghen più debole e meno impegnativa dal punto di vista filosofico, dove viene eliminata la figura un po' ingombrante da un punto di vista scientifico dell' osservatore cosciente, sostituita da un "**interpretazione operativa**". Secondo tale interpretazione, per poter misurare una caratteristica di un oggetto fisico, occorre necessariamente interagire con esso. Questa interazione è inevitabilmente "invasiva" e perturba lo stato originario, creando appunto la piccola "indeterminazione" e "costringendo" l'oggetto a manifestarsi.

Fu anche proposta un'**interpretazione termodinamica** secondo la quale la realtà quantistica resta in uno stato indefinito e "non-oggettivo" fino a quando non avviene una "reazione termodinamica irreversibile". Un esempio di fenomeno irreversibile è quello che avviene su una pellicola quando viene scattata una fotografia: non è possibile far ritornare la pellicola allo stato iniziale.
Ebbene, quando una particella quantistica interagisce con un sensore lascia dei segni irreversibili e ciò è sufficiente a rivelarlo nel "mondo oggettivo" della fisica classica senza la necessità di un soggetto cosciente che testimoni tale evento.

5.6.3 La probabilità quantistica ed il microscopio di Feynman

Al di là della naturale difficoltà ad accettare un mondo così poco familiare ed intuitivo come quello dei quanti, il comportamento delle particelle quantistiche presenta ulteriori stranezze.

Una di queste deriva dal fatto che la probabilità quantistica presenta un comportamento diverso rispetto alla probabilità ordinaria.
Infatti mentre in fisica classica le distribuzioni di probabilità di eventi indipendenti sono additive, in meccanica quantistica questo non avviene.

Se ad esempio vogliamo calcolare la probabilità che lanciando due dadi esca il numero 3, dobbiamo sommare tra loro la probabilità dei due eventi indipendenti[29] E_1 (esce 2 sul primo dado, esce 1 sul secondo: $P_1 = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$) ed E_2 (esce 1 sul primo dado, esce 2 sul secondo: $P_2 = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$).

$$P_{tot} = P_1 + P_2 = \frac{1}{36} + \frac{1}{36} = \frac{1}{18}$$

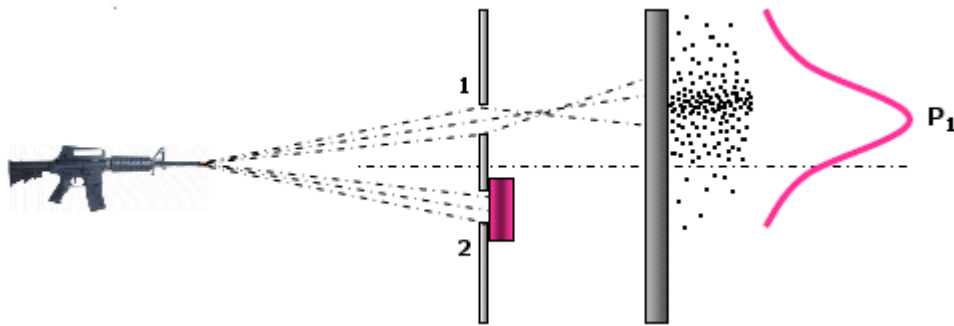
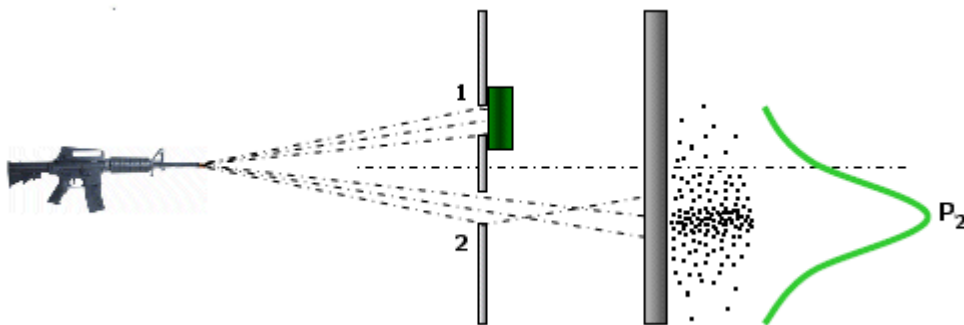
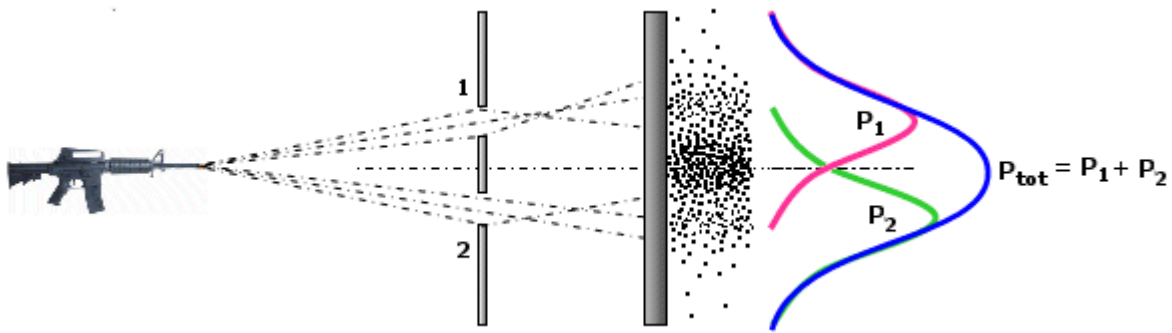
Se osserviamo ora due onde d'acqua sul mare che si accavallano possiamo notare che l'altezza complessiva dell'onda che si forma è data dalla somma delle altezze (ampiezze) delle singole onde. Se ad esempio in un certo punto dello spazio un'onda è al massimo ed una al minimo le due onde si annullano. Si tratta del principio di sovrapposizione che governa, come abbiamo già visto, tutti i fenomeni ondulatori, producendo i tipici processi di interferenza.
Anche le onde di probabilità della teoria quantistica, come le onde ordinarie, obbediscono al principio di sovrapposizione. Se cioè in una regione ci sono due onde di probabilità l'ampiezza totale risulta uguale alla somma delle ampiezze.

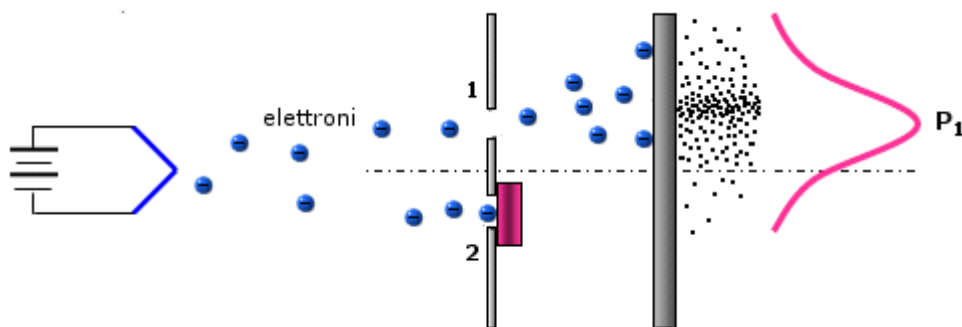
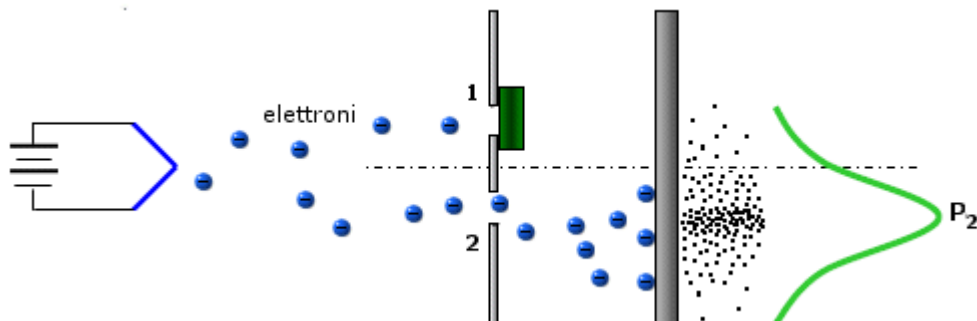
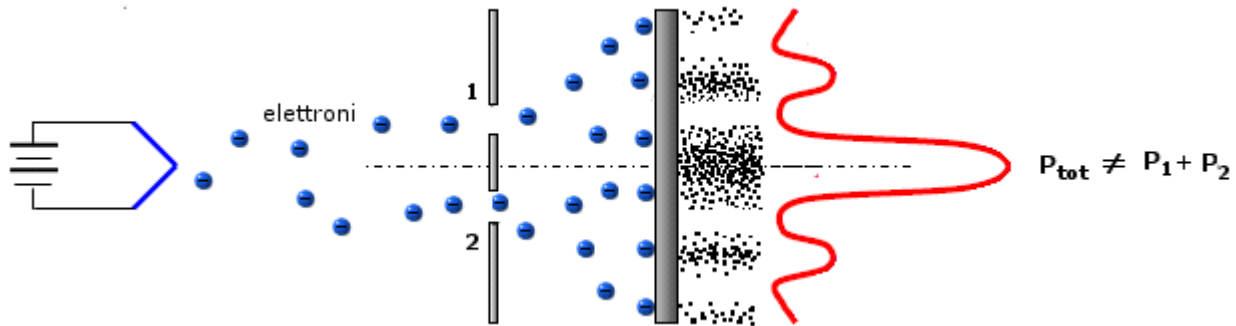
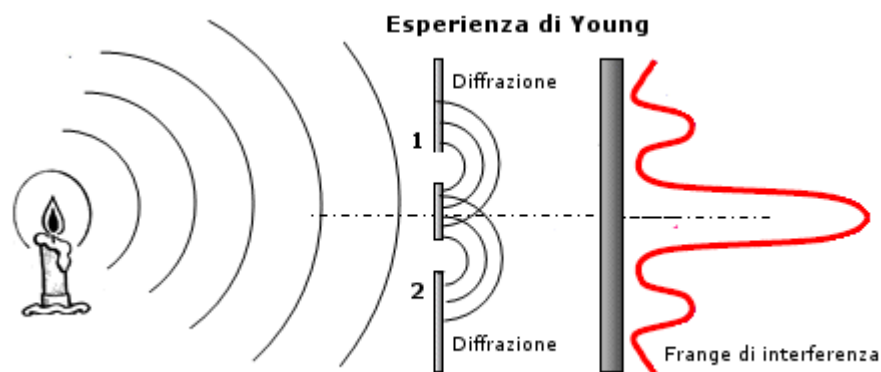
[29]sono indipendenti gli eventi che si escludono a vicenda

Ma la probabilità di trovare una particella in un certo punto non è data dall'altezza, che può essere anche negativa, ma dal quadrato della sua ampiezza (Ψ^2).

Dunque, poiché le ampiezze si sommano in base al principio di sovrapposizione e poiché invece la probabilità è data dal quadrato dell'ampiezza, nella teoria dei quanti la probabilità totale non può essere calcolata sommando le probabilità parziali di eventi indipendenti.

Per esemplificare tale comportamento possiamo utilizzare un esperimento mentale proposto da Feynman nel 1960 e noto come **microscopio di Feynman**.

Immaginiamo di sparare dei proiettili verso uno schermo attraverso due finestre.
Inizialmente apriamo solo la prima finestra. Scopriamo che i proiettili si distribuiscono in modo caratteristico, che viene tipicamente descritto da una distribuzione di frequenza detta gaussiana (o "curva a campana" o anche "curva degli errori" perché descrive la distribuzione degli errori ed evidenzia come gli errori molto piccoli e molto grandi sono via via meno frequenti). Se i lanci effettuati sono sufficientemente numerosi la curva di frequenza diventa una buona misura della probabilità che possiede ciascun punto dello schermo di essere colpito.

Se effettuiamo lo stesso esperimento tenendo chiusa la prima finestra e aprendo la seconda, potremo osservare un'analoga distribuzione nei colpi.

Aprendo infine entrambe le finestre scopriremo che nei punti in cui le due curve di probabilità si sovrappongono, i proiettili arrivano con maggior frequenza. Si può facilmente verificare che ora la probabilità che ciascun punto dello schermo venga colpito è esattamente la somma delle due curve di probabilità singole. Le probabilità non quantistiche di eventi indipendenti si sommano. Per i proiettili vale dunque $P_{tot} = P_1 + P_2$

Eseguiamo ora l'esperimento facendo passare degli elettroni attraverso due fenditure sottili disposte parallelamente.

Quando è aperta solo la prima fessura gli elettroni producono sullo schermo una tipica figura di diffrazione che ritroviamo analoga nel caso venga aperta solo la seconda fenditura.

Gli elettroni colpiscono lo schermo più numerosi in una zona centrale per poi diradarsi alle estremità.

Ma nel caso le due fenditure vengano aperte contemporaneamente la curva di distribuzione totale degli elettroni non è data dalla somma delle due curve parziali. Sorprendentemente in alcuni punti in cui prima gli elettroni cadevano quando erano costretti a passare solo per una delle due fenditure, separatamente aperte, ora gli elettroni non cadono più. La curva che si ottiene è ancora una distribuzione di frequenza e quindi una misura della probabilità che gli elettroni hanno di colpire lo schermo, ma in tal caso essa non può essere ottenuta come semplice somma delle probabilità degli eventi separati ed indipendenti. Le probabilità quantistiche di eventi indipendenti non si sommano.

È necessario tener presente che gli elettroni arrivano sullo schermo rivelatore in modo discontinuo, venendo cioè captati attraverso singoli impulsi, come vere e proprie particelle. Nonostante ciò la loro distribuzione sullo schermo rivela il loro comportamento ondulatorio. In particolare la distribuzione di frequenza ottenuta con entrambe le fenditure aperte rivela chiaramente la presenza di fenomeni di interferenza, analoghi a quelli che si ottengono per la luce con un'esperienza di Young di doppia fenditura.

In effetti, secondo la teoria quantistica, non sono gli elettroni a comportarsi come onde, infatti colpiscono lo schermo come proiettili, ma è la probabilità di trovare l'elettrone che presenta un comportamento ondulatorio e viene diffratta dalle fenditure subendo quindi interferenza.
In tal caso la probabilità associata al passaggio dell'elettrone attraverso la fenditura 1 è pari a

$$P_1 = (\Psi_1)^2$$

e la probabilità associata al passaggio dell'elettrone attraverso la fenditura 2 è pari a

$$P_2 = (\Psi_2)^2$$

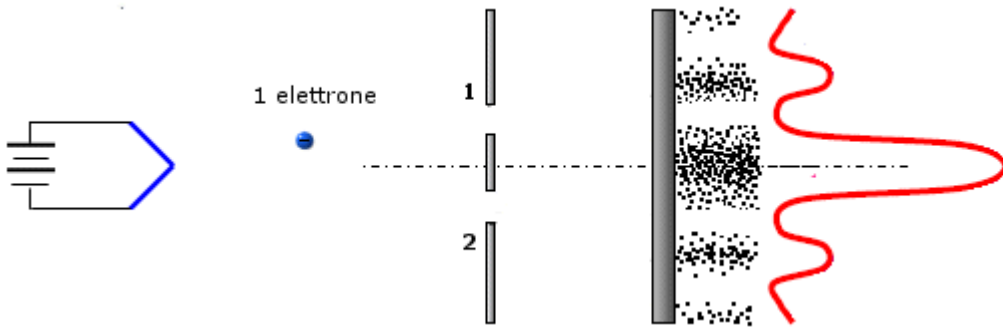
Quando entrambe le fenditure sono aperte le due onde Ψ_1 e Ψ_2 interferiscono, producendo una funzione d'onda che chiameremo Ψ_{tot}

La probabilità totale sarà quindi pari al quadrato dell'onda prodotta dall'interferenza

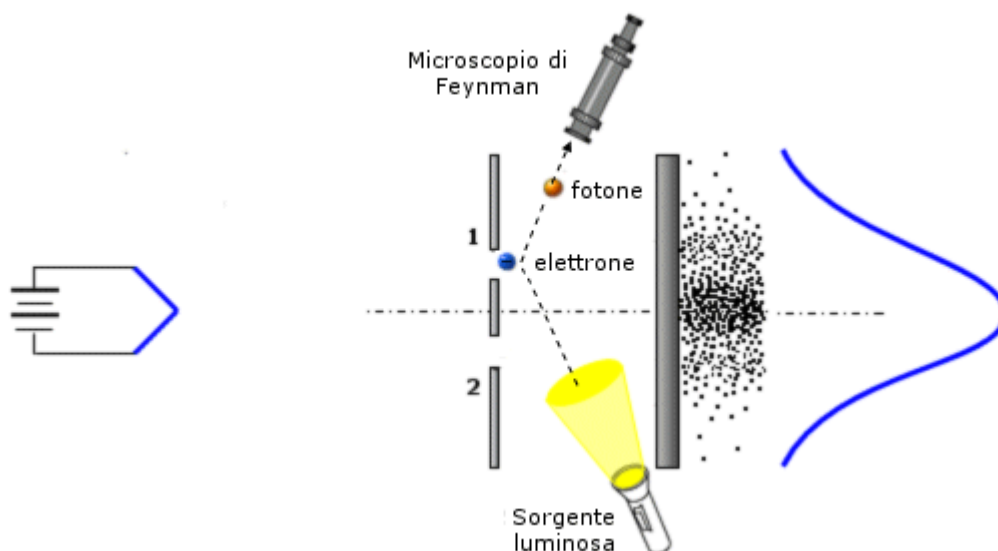
$$P_{tot} = (\Psi_{tot})^2$$

Si dimostra quindi facilmente che nel caso degli elettroni, dove il comportamento ondulatorio non può essere trascurato, la probabilità che essi colpiscano lo schermo con due fenditure aperte non può essere ottenuta come semplice somma delle probabilità che essi colpiscano lo schermo con le fenditure alternativamente aperte. Il quadrato di una somma è infatti diverso dalla somma dei quadrati

$$(\Psi_{tot})^2 = (\Psi_1 + \Psi_2)^2 \neq \Psi_1^2 + \Psi_2^2$$

Tale risultato è tanto più sorprendente se si pensa che esso viene ottenuto anche facendo in modo che la sorgente di elettroni emetta un elettrone per volta.
Anche se si fanno passare, attraverso le due fenditure aperte, singoli elettroni a grandi intervalli di tempo l'uno dall'altro, essi andranno a cadere solo in corrispondenza dei massimi d'interferenza.

In altre parole il singolo elettrone "non sa" dove sono caduti gli elettroni precedenti e si avvia a colpire lo schermo sulla base della probabilità totale $(\Psi_{tot})^2$. La situazione è analoga a quella del gioco dei dadi: se nei primi 5 tiri abbiamo ottenuto sempre il numero 3, la probabilità che al sesto tiro esca ancora 3 è sempre la stessa (1/18). Essa non varia come non varia la probabilità di tutte le altre combinazioni numeriche. Potremmo verificare che il 3 esce 1 volta su 18 tiri solo lanciando molte volte i dadi.

Il fatto che anche un singolo elettrone, il quale chiaramente interagisce con lo schermo come una particella (il cui urto è osservabile come un minuscolo lampo luminoso), si comporti in realtà durante il tragitto come un'onda, la quale, per poter interferire deve passare contemporaneamente attraverso entrambe le fenditure aperte, ci induce a chiederci se l'elettrone in quanto particella passi effettivamente o per la fenditura 1 o per la fenditura 2, quando entrambe le fenditure sono aperte.

È possibile tentare di rispondere a questa domanda cercando di osservare il passaggio dei singoli elettroni attraverso le fenditure. Collochiamo allora un rivelatore alle fenditure che ci informi del passaggio del singolo elettrone. Ad esempio potremo osservare l’elettrone, illuminandolo con un fotone (microscopio di Feynman). Saremo così in grado di sapere da quale fenditura è passato l'elettrone.
Ma nel momento in cui verifichiamo il passaggio dell'elettrone-particella attraverso una delle due fenditure, l'elettrone cessa di comportarsi come un'onda ed inizia a colpire anche le zone dello schermo che prima non colpiva: le frange di interferenza scompaiono.

Quando dunque decidiamo di verificare se l'elettrone è una particella che passa realmente attraverso una delle due fenditure come un proiettile, esso si comporta effettivamente come una particella che attraversa la fenditura.

Prescindendo da un effettivo atto di osservazione non ha dunque senso parlare di esistenza oggettiva della particella in un dato punto dello spazio, ad esempio in corrispondenza di una delle due fenditure. È ciò che viene chiamata la realtà creata dall'osservatore.

Nel momento in cui lo osserviamo l'elettrone è una particella. Ma appena cessiamo di osservarlo si comporta come un'onda. Le diverse condizioni sperimentali alterano quindi in modo sensibile i risultati che noi possiamo ottenere.

Ecco quindi che, date le sostanziali differenze di preparazione degli esperimenti, la decisione tra un modello interpretativo e l'altro è compiuta all'atto stesso dell'osservazione. La “misurazione” diviene in un certo qual modo un nuovo ente che viene a far parte imprescindibilmente dello stesso fenomeno fisico sul quale si compie. Il particolare tipo di esperienza seleziona tra onda e corpuscolo.

La teoria quantistica afferma dunque l'impossibilità teorica di fare affermazioni relative alla natura oggettiva degli enti fisici studiati. Essa è una teoria che descrive il comportamento degli enti fisici date particolari condizioni sperimentali e non la loro essenza.
Anche se l'approccio quantistico può sembrare fortemente limitativo della nostra possibilità di conoscere il mondo, esso è in realtà comune a tutta la scienza.
Tutta la scienza si limita a descrivere il comportamento degli enti fisici e non formula affermazioni sulla loro essenza.
Quando ad esempio affermiamo che un filamento di oro è giallo, in realtà ciò non costituisce un'affermazione sull'essenza di questo elemento, ma descrive un suo comportamento in una particolare condizione sperimentale: quella di essere illuminato da luce bianca (o comunque radiazione contenente luce gialla). Se ad esempio esaminiamo il filamento con luce rossa esso appare nero, poiché assorbe tutta la radiazione che lo colpisce. Se poi il filamento viene reso incandescente esso appare rosso.

Se quello delle fenditure è un esperimento mentale, vi sono tuttavia numerosi dispositivi pratici di cui la tecnologia si serve comunemente e che sfruttano le singolari caratteristiche delle onde di probabilità.

5.6.4 L'effetto tunnel

Un'esemplificazione concreta delle bizzarrie quantistiche è data dal cosiddetto effetto tunnel, che comporta la materializzazione di particelle in regioni ad esse inaccessibili secondo le leggi della fisica classica.

Immaginiamo una sfera posta all'interno di un recipiente. Se sulla sfera non agisce nessuna forza essa non potrà assolutamente uscire.
Nella teoria quantistica però la particella viene descritta da un'onda di probabilità interna al recipiente, onda il cui quadrato esprime la probabilità di trovare la particella.

Si può dimostrare che se nel recipiente si trova ad esempio un elettrone, l'onda di probabilità ad esso associata si prolunga, sia pur di poco, all'esterno delle pareti del recipiente. Ne segue che l'elettrone possiede una probabilità minima, ma finita, di manifestarsi all'esterno delle pareti del recipiente. Se noi effettuassimo una serie di osservazioni troveremmo perciò l'elettrone quasi sempre all'interno del recipiente, ma in alcuni rari casi anche fuori.

L'effetto tunnel viene utilizzato ormai normalmente nell'ingegneria elettronica per amplificare i segnali elettronici.

L'attraversamento quantistico di una barriera di potenziale contribuisce altresì a giustificare il fenomeno della radioattività, dove il nucleo emette spontaneamente particelle che per la fisica classica dovrebbe trattenere.
L'effetto tunnel è stato invocato anche in astrofisica da S. Hawking per sostenere la sua teoria dell'evaporazione dei buchi neri.

5.6.5 Il gatto di Schrödinger ed il principio di sovrapposizione degli stati

In Meccanica Quantistica le grandezze fisiche che caratterizzano un sistema e che possono essere misurate (posizione, velocità, energia, momento magnetico, eccetera) sono chiamate **osservabili**.

I possibili valori che può assumere un’osservabile definiscono i potenziali stati in cui il sistema può presentarsi, detti **autostati.** Soltanto all'atto della *misurazione* fisica si può ottenere un valore reale per gli osservabili. Fintantoché non si esegue la misura il sistema quantistico rimane in uno stato che è "oggettivamente indefinito", sebbene sia matematicamente definito e costituito dalla **sovrapposizione** di tutti gli stati possibili. Lo stato del sistema prima della misura descrive solo una "potenzialità" ovvero contiene l'informazione relativa ad una "rosa" di valori possibili (**stati di sovrapposizione**), ciascuno con la sua *probabilità* di divenire reale ed oggettivo all'atto della misura.

In altre parole, il sistema sta potenzialmente in tutti gli stati contemporaneamente. Il suo stato diventerà "**puro**", unico, solo dopo e come conseguenza di una misura o di un'interazione con un altro sistema.
Nel linguaggio della meccanica quantistica, si dice che all'atto della misura dell'*osservabile* lo stato *collassa* in uno dei tanti possibili *autostati* ammessi da quell'osservabile. Il passaggio di un sistema fisico dal suo stato indeterminato di sovrapposizione ad un particolare autostato si definisce **collasso** o **riduzione**. All'atto della misurazione l’incertezza probabilistica viene ridotta o collassa nella certezza di un numero ben determinato. L'osservazione del fenomeno diviene quindi parte fondamentale della medesima realtà che si vuol misurare.

Proviamo a vedere un semplice esempio. Consideriamo un elettrone che si trova in un certo sistema fisico e cerchiamo di misurare la sua energia in un dato istante. Prima della misura, esso non avrà un'energia definita, ma si troverà in uno stato potenziale che contiene (ad esempio):

- l'autostato di energia 850 eV, con probabilità del 20%;
- l'autostato di energia 860 eV, con probabilità del 35%;
- l'autostato di energia 870 eV, con probabilità del 45%.

All'atto della misura del valore dell'energia, la natura dovrà "scegliere" uno dei tre possibili "autostati" dell'energia, ciascuno dei quali ha il suo valore (chiamato "autovalore"): 850 o 860 o 870 eV. Essi sono valori "quantizzati", ovvero discreti o discontinui (in parole povere non sono possibili valori intermedi, come 865 eV). Pertanto lo stato iniziale è oggettivamente "indefinito" rispetto all'osservabile energia, poiché è una combinazione (o sovrapposizione) di tre autostati diversi, ed all'atto della misurazione dovrà "collassare" in uno dei tre possibili "autostati", che danno valori validi dell'energia nella realtà fisica oggettiva. Ogni volta il risultato potrà essere diverso, e ciascun "autovalore" ha la sua probabilità di uscire.

La meccanica quantistica quindi introduce due elementi nuovi ed inaspettati rispetto alla fisica classica. Uno è appunto l'influenza dell'osservatore, che costringe lo stato a diventare un autostato; l'altro è la casualità nella scelta di uno tra i diversi possibili autostati (ognuno con una propria probabilità).

Einstein non credeva alla possibilità di caratteristiche fisiche "non-oggettive", ma riteneva che i valori delle osservabili esistessero oggettivamente anche prima della misura (**realismo**), indipendentemente dal fatto che venissero misurati o meno. Insomma, secondo Einstein l'universo deve esistere oggettivamente, sia che noi lo osserviamo o meno. Per questo egli considerava la meccanica quantistica "incompatibile con ogni concezione ragionevole e realistica dell'universo".

Famosa resta a questo proposito la domanda che egli pose ad un allievo durante una passeggiata serale a Princeton: «Veramente è convinto che la Luna esista solo se la si guarda?»

Secondo il "realismo" di Einstein, gli stati quantistici devono esistere oggettivamente, indipendentemente da tutte le limitazioni imposte dalla teoria quantistica, che perciò secondo Einstein è incompleta e provvisoria.

Una teoria fisica e' **completa** qualora ogni elemento della realtà descritta abbia corrispondenza con un elemento teorico. Esisterebbero quindi, secondo Einstein, delle "**variabili nascoste**" che descrivono la realtà oggettiva dei sistemi quantistici, ma non sono ancora riconosciute dall'attuale teoria e che, se scoperte, renderebbero completa la teoria quantistica.

Per fare un paragone banale, immaginiamo che in una partita di carte il nostro avversario abbia in mano una certa carta. Noi deduciamo che tale carta possa essere l'asso di denari o il re di cuori, ma poiché non possiamo vederla, non sappiamo quale delle due sia realmente. Questa, secondo Einstein è la "conoscenza incompleta" che ci può dare la meccanica quantistica. Comunque, dice Einstein, la carta in questione è *di fatto* una delle due carte, ad esempio l'asso di denari (variabile nascosta), anche se noi non sappiamo ancora per certo se sia l'una o l'altra (indeterminazione). All'atto della misura noi possiamo finalmente constatare di quale carta si tratti, ma secondo Einstein la carta era quella già prima della misura.
Secondo la meccanica quantistica invece non è così. La carta in precedenza era in uno stato indefinito: "50% asso di denari e 50% re di cuori", e solo all'atto della misura la carta è "diventata" (ad esempio)

l'asso di denari. Se si ritorna a quello stesso identico stato fisico e si rieffettua la misura, stavolta la carta potrebbe diventare un re di cuori!

Il principio quantistico di sovrapposizione degli stati e le paradossali conseguenze di una sua applicazione a livello macroscopico sono l'argomento di un esperimento mentale ideato da Erwin Schrödinger nel 1935 e noto come il **paradosso del gatto di Schrödinger.**

Vediamolo descritto dalle stesse parole dell'autore.

« Si rinchiuda un gatto in una scatola d'acciaio insieme con la seguente macchina infernale (che occorre proteggere dalla possibilità d'essere afferrata direttamente dal gatto). In un contatore Geiger si trova una minuscola porzione di sostanza radioattiva, in quantità così modesta che nel corso di un'ora uno dei suoi atomi possa disintegrarsi (…). Se ciò accade, allora il contatore lo segnala e aziona un *relais* di un martelletto che rompe una fiala contenente del cianuro. Dopo avere lasciato indisturbato questo sistema per un'ora (…) la funzione Ψ dell'intero sistema porta ad affermare che in essa il gatto vivo e il gatto morto non sono stati puri, ma miscelati con uguale peso **»**

Dopo un certo periodo di tempo, quindi, il gatto ha la stessa probabilità di essere morto quanto l'atomo di essere decaduto. Visto che fino al momento dell'osservazione l'atomo esiste nei due stati sovrapposti, il gatto resta sia vivo sia morto fino a quando non si apre la scatola, ossia non si compie un'osservazione.

Il paradosso sta proprio qui. Finché non si compie l'osservazione, il gatto può esser descritto come un ibrido vivo-morto, in quanto è soltanto l'osservazione diretta che, alterando i parametri di base del sistema, attribuirà al gatto (al sistema medesimo) uno stato determinato e "coerente" con la nostra consueta realtà.
Volendo seguire alla lettera le regole quantistiche, se, all'apertura della scatola d'acciaio, lo sperimentatore trova il gatto morto, è necessario ammettere che è stato l'atto di guardare ("osservare") dentro la scatola che ha ucciso il gatto ed è quindi lo sperimentatore il responsabile della sua morte.
Se lo sperimentatore decide di rimandare indefinitamente l'osservazione della scatola, il gatto resta nel suo stato schizofrenico di vita latente fino a quando non gli viene data una dimensione definitiva, in virtù della cortese, ma capricciosa curiosità di uno sperimentatore

5.6.6 Paradosso EPR: Entanglement e Nonlocalità

Come abbiamo già avuto modo di dire, Einstein era estremamente critico nei confronti della Meccanica Quantistica (che pur aveva contribuito a fondare). Pur riconoscendo naturalmente che la teoria funzionava perfettamente sul piano sperimentale, sosteneva che si trattava tuttavia di una teoria incompleta e provvisoria, che avrebbe dovuto essere perfezionata col tempo per eliminare alcuni aspetti inaccettabili..
Secondo Einstein una teoria che descriva la realtà fisica deve soddisfare alcune condizioni, riassumibili attraverso i principi di "**realismo**", "**località**" e "**completezza**".

Il **realismo** è l'assunzione *realistica* che tutti gli oggetti debbano oggettivamente possedere dei valori preesistenti per ogni possibile misurazione prima che queste misurazioni vengano effettuate. La realtà oggettiva esiste a prescindere dall'atto di osservarla e misurarla.
Come conseguenza di ciò, la realtà fisica viene associata all'esistenza di opportune *proprietà oggettive* (*elements of physical reality)* e la **completezza** strutturale di ogni teoria è espressa dalla corrispondenza tra queste proprietà e gli elementi teorici formali.

A questo proposito è rimasta celebre la sua frase: "Dio non gioca a dadi con il mondo". Meno famosa è la risposta di Bohr: "Non è compito degli scienziati dire a Dio come funziona il mondo, ma solo scoprirlo".

Il **principio di località** afferma che eventi distanti nello spazio non possono comunicare e quindi influenzarsi istantaneamente, senza alcuna mediazione. Sappiamo infatti che la massima velocità raggiungibile è quella della luce, il che comporta che il minimo ritardo possibile tra una causa ed il suo effetto è il tempo necessario affinché un segnale luminoso percorra lo spazio che li divide. Un **effetto nonlocale** è noto come "**azione istantanea a distanza**" («*spooky action at a distance*» o «*azioni-fantasma*») ed è incompatibile con il postulato alla base della relatività ristretta, che considera la velocità della luce la velocità limite alla quale può essere accelerata una massa.

Il **realismo locale** è la combinazione del principio di località e di realismo.

Einstein tentò più volte di scovare un punto debole all'interno della teoria quantistica. Uno dei suoi attacchi più famosi e che resistette più a lungo dando per molto tempo filo da torcere ai fisici quantistici fu il cosiddetto **esperimento mentale EPR**, dai nomi di coloro che lo avevano proposto nel 1935: Einstein, Rosen e Podolsky.
Gli autori intendevano dimostrare che se si accettano gli assunti della fisica quantistica veniva automaticamente violato il principio di località oppure era necessario affermare che la teoria quantistica era incompleta. In quest'ultimo caso sarebbe stato possibile ipotizzare l'esistenza di una teoria subquantica. Esisterebbero cioè delle variabili nascoste, ancora da scoprire, capaci di fornire le informazioni mancanti, permettendo così di cancellare il principio di indeterminazione e di ritornare ad una visione deterministica del mondo.

Naturalmente il gruppo di fisici mirava a dimostrare che la teoria quantistica era incompleta dal momento che il principio di località è uno dei principi fondamentali della fisica.

L'esperimento EPR è costruito su di una proprietà dei sistemi quantistici nota come entaglement. La possibilità teorica di questo fenomeno venne ipotizzata da Erwin Schrödinger nel 1926, anche se egli utilizzò per la prima volta il termine entanglement nel 1935 proprio nella recensione dell'articolo di Einstein, Podolsky e Rosen.

L'***entanglement* quantistico** (letteralmente intreccio) o **correlazione quantistica** è un fenomeno che coinvolge due o più particelle generate da uno stesso processo o che si siano trovate in interazione reciproca per un certo periodo. Tali particelle rimangono in qualche modo legate indissolubilmente (*entangled*), nel senso che quello che accade a una di esse si ripercuote immediatamente anche sull'altra, indipendentemente dalla distanza che le separa. Il termine viene a volte reso in italiano con '**non-separabilità**', in quanto uno stato *entangled* implica la presenza di correlazioni tra le quantità fisiche osservabili dei sistemi coinvolti.

Per esempio, è possibile realizzare un sistema *entangled* costituito da due particelle il cui stato quantico sia tale che - qualunque sia il valore di una certa proprietà osservabile assunto da una delle due particelle - il corrispondente valore assunto dall'altra particella sarà univocamente definito, nonostante i postulati della meccanica quantistica, secondo cui predire il risultato di queste misure sia impossibile. Di conseguenza in presenza di *entanglement* la misura effettuata su un sistema sembra influenzare istantaneamente lo stato di un altro sistema..

Vi sono molte versioni alternative ed equivalenti dell'esperimento EPR. In una di queste un sistema costituito di 2 particelle A e B dotate di spin ½ antiparalleli viene «preparato» in uno stato *entangled* da una breve interazione. Le due particelle sono poi lasciate libere di propagare verso due lontane stazioni di misura: Finchè la misura non viene effettuata ciascuna particella possiede la medesima probabilità di avere spin +½ e -½. (stati sovrapposti).

Si ipotizzi ora di misurare lo spin della particella A e di ottenere il valore + ½. Qui avviene qualcosa di assolutamente straordinario, poiché nello stesso istante la funzione d'onda della particella B subisce la *riduzione*: (collasso) al valore -½ con velocità dunque superiore a quella della luce, e questo senza necessità di effettuare materialmente la misura. Naturalmente se la misura dello spin di A fornisse valore -½, lo spin di B assumerebbe istantaneamente il valore +½.

E come se l'informazione ottenuta dalla misura effettuata sulla particella A producesse un'azione istantanea a distanza sulla particella B, costringendola ad assumere un particolare valore. Questo fenomeno sconcertante, sconosciuto al mondo *classico*, si chiama *Nonlocalità Quantistica*.

Da questo argomento EPR traggono la seguente conclusione: o il mondo è **nonlocale** (vi sono azioni in un posto che hanno ripercussioni immediate in un posto lontanissimo) oppure la meccanica quantistica **non è completa**. Infatti, se pensiamo che le particelle possiedano già un valore di spin ben determinato, ancorché a noi sconosciuto, scompare l'esigenza di invocare azioni a distanza ed il paradosso non è più tale.

5.6.7 La disuguaglianza di Bell e l'esperimento di Aspect

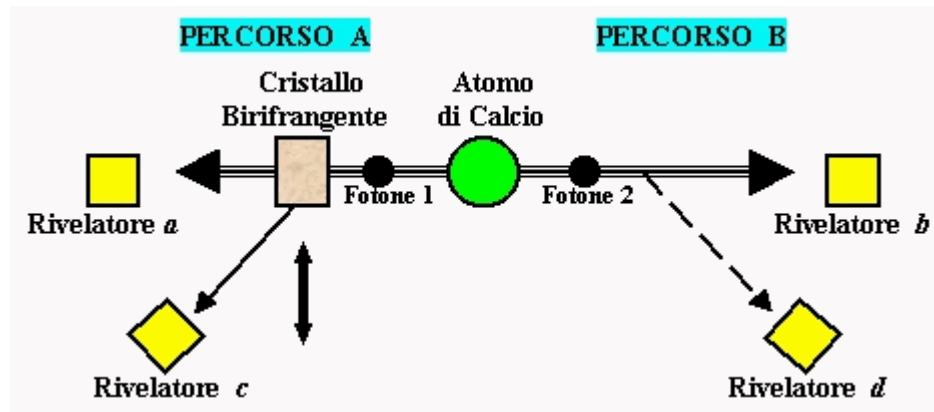
Solo nel 1965 John Bell, teorico del CERN, mise a punto un metodo che avrebbe potuto verificare l'esistenza o meno la presenza di effetti nonlocali in meccanica quantistica. Egli adottò i due assunti basilari di Einstein Podolsky e Rosen - l'inesistenza di segnali più veloci della luce e l'esistenza di una realtà oggettiva indipendente dalle misurazioni dello sperimentatore - e li utilizzò per costruire una relazione matematica in forma di disuguaglianza tra le misurazioni effettuate sulla particella 1 e le misurazioni effettuate sulla particella 2.
Effettuando un esperienza EPR, la disuguaglianza sarebbe stata soddisfatta nel caso l'impostazione di Einstein fosse stata corretta..

L'esperimento non poté però essere effettuato per tutti gli anni '70, poiché la tecnologia non permetteva di raggiungere i limiti di precisione richiesti.

Infatti per essere certi che due particelle separate non comunichino in modo non convenzionale (cioè istantaneamente), è necessario eseguire le misurazioni su entrambe le particelle entro un intervallo di tempo così breve che in esso nessun segnale che viaggi alla velocità della luce (o a una velocità inferiore) possa essere scambiato tra loro. Per particelle separate tra loro da una distanza di un metro, ciò significa che le misurazioni non devono impiegare più di qualche miliardesimo di secondo.

Solo nel 1982 Alain Aspect riuscì ad ottenere, in un famoso esperimento la precisione richiesta, dimostrando che Einstein aveva torto.

La *nonlocalità*, un *monstrum* scientifico secondo l'esperienza e l'intuizione umana, è ormai una proprietà generalmente accettata del *mondo quantistico*

Nella figura di seguito riportata vediamo una schematizzazione delle apparecchiature utilizzate da Aspect e collaboratori nei loro esperimenti. Al centro si trova un atomo di Calcio il cui decadimento produce una coppia di fotoni correlati che si muovono lungo percorsi opposti. Lungo uno di questi percorsi (nel caso rappresentato in figura, il Percorso A), di tanto in tanto e in maniera del tutto casuale, viene inserito un "filtro" (un Cristallo Birifrangente) il quale, una volta che un fotone interagisce con esso, può, con una probabilità del 50 %, deviarlo oppure lasciarlo proseguire indisturbato per la sua strada. Agli estremi di ogni tragitto previsto per ciascun fotone è posto un rivelatore di fotoni.

Ora, la cosa straordinaria verificata da Aspect con le sue apparecchiature è che nel momento in cui lungo il **Percorso A** veniva inserito il Cristallo Birifrangente e si produceva una deviazione verso il rivelatore ***c*** del **fotone 1**, anche il **fotone 2** (ovvero il fotone del **Percorso B**; il fotone separato e senza "ostacoli" davanti), "spontaneamente" ed istantaneamente, deviava verso il rivelatore ***d***. Praticamente l'atto di inserire il Cristallo Birifrangente con la conseguente deviazione del fotone 1, produceva un *effetto istantaneo a distanza* sul fotone 2, inducendolo a deviare.
Tutto ciò può sembrare strano, ma è quello che effettivamente accade quando si eseguono esperimenti su coppie di particelle correlate.

5.6.8 Conclusioni

La teoria di Newton, nella forma equivalente ma più elegante che le fu data in seguito da Hamilton, mostra che, se due corpi sono trattati come un sistema in prima approssimazione chiuso, le equazioni complete del moto possono essere dedotte dalla relazione che dà l'energia totale (potenziale + cinetica), in funzione delle masse, delle posizioni e delle quantità di moto.
In base a tale relazione, conoscendo la posizione e la quantità di moto ad un certo momento (condizioni iniziali), è sempre possibile calcolare i valori che tali grandezze assumeranno o hanno assunto in un qualsiasi momento del futuro o del passato. E tutto ciò con una precisione che dipende solamente dalla perfezione degli strumenti di misura.

In tal modo Newton introdusse nel 1687 nei suoi '*Principia Mathematica*' il concetto di un sistema chiuso completamente deterministico.
Sotteso ed implicito in ciò vi era naturalmente la ferma convinzione che tale sistema esistesse ed evolvesse in modo perfettamente determinato indipendentemente dal fatto che l'uomo lo osservasse o meno. È l'assunto dell'oggettività del mondo fisico.

Fu poi Laplace a generalizzare questo concetto estendendolo all'intero universo concepito come il sistema chiuso per eccellenza, funzionante come un gigantesco meccanismo d'orologeria.
Nel suo "*Theorie analytique des Probabilites*" (1820), scrisse

"*Un'intelligenza che conosca ad un dato istante tutte le forze agenti in natura assieme alla posizione istantanea di tutti i corpi che costituiscono l'universo è in grado di includere i moti dei maggiori corpi dell'universo e degli atomi più leggeri in una sola formula, ammesso che il suo intelletto sia sufficientemente potente da analizzare tutti i dati; niente è incerto per lui, sia passato, sia futuro sono presenti ai suoi occhi*."

La meccanica quantistica ha infranto il sogno di Laplace, dimostrando che l'oggettività è un fantasma prodotto dal mondo macroscopico, ma che nel microcosmo gli oggetti esistono in modo diverso in funzione del tipo di osservazione cui sono sottoposti. Essi non hanno esistenza oggettiva, ma soggettiva, il loro mostrarsi dipende dal soggetto che li osserva.
Anche il sogno di un mondo perfettamente determinato e misurabile si è infranto contro le equazioni quantistiche. La nostra conoscenza della realtà non potrà più pretendere di essere perfetta. Dobbiamo accettare la necessità di una 'naturale' indeterminazione, dietro la quale si nasconde una porzione di realtà attualmente per noi inconoscibile.

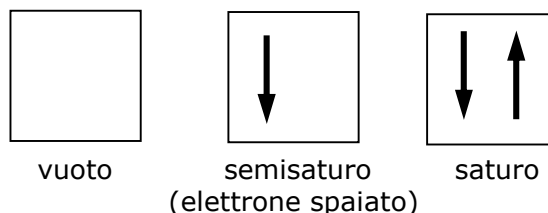
Nel '700 si fece strada l'idea che il caso potesse costituire l'oggetto di uno studio matematico e Laplace e altri scoprirono le leggi che governano ad esempio il gioco d'azzardo.
La cosa che forse più colpisce è che, sebbene oggi la casualità sia trattata attraverso le leggi della statistica e del calcolo delle probabilità, i matematici non riescono a dare una definizione di casualità.

Il matematico Richard von Mises ha dato una definizione operativa di un processo casuale. Secondo Von Mises, un processo è casuale se è imbattibile. Se cioè in pratica, dopo molti tentativi, qualunque strategia noi adottiamo per prevederne i risultati, i nostri sforzi risultano vani.
Se cerchiamo il caso in natura, scopriamo che il posto migliore dove trovarlo è proprio l'atomo. Non esiste casualità paragonabile a quella quantistica.
Sottoposti a controlli di casualità processi quali i decadimenti radioattivi superano ogni prova.
La casualità quantistica è imbattibile.

Il Dio che gioca a dadi non bara!

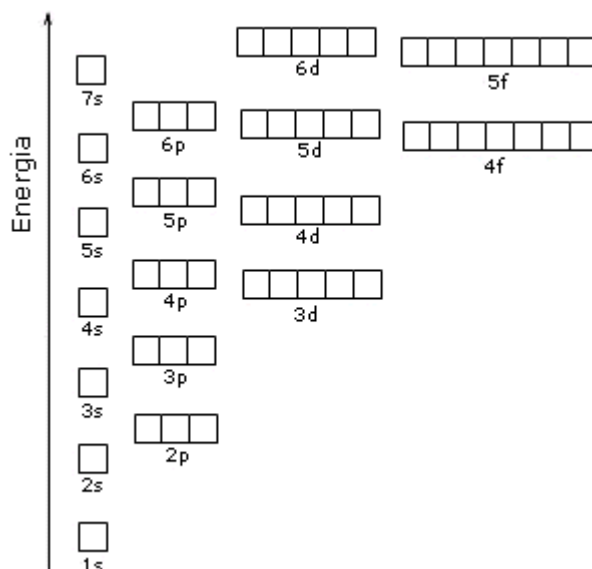
6 Struttura atomica e caratteristiche chimiche

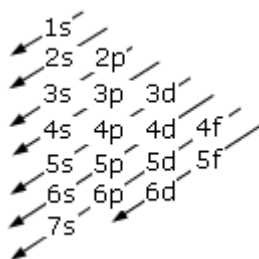
6.1 Il riempimento degli orbitali

Convenzionalmente ogni orbitale viene rappresentato mediante un quadrato all'interno del quale è possibile disporre fino ad un massimo di due elettroni rappresentabili mediante frecce verticali con verso opposto, ad indicare lo spin antiparallelo.

Ciascun orbitale viene poi indicato con una sigla composta da un numero da 1 a 7 che indica il livello energetico seguito da una lettera (s, p, d, f) che indica il tipo di orbitale. Ad esempio **1s** rappresenta l'unico orbitale s del primo livello energetico; **2p** indica i tre orbitali p del secondo livello energetico; **6d** i cinque orbitali d del sesto livello energetico.

Dato un elemento di numero atomico Z, è possibile distribuire correttamente i suoi Z elettroni nei diversi orbitali seguendo le seguenti tre regole di riempimento (**Regole di Aufbau**):

6.1.1 Principio di minima energia

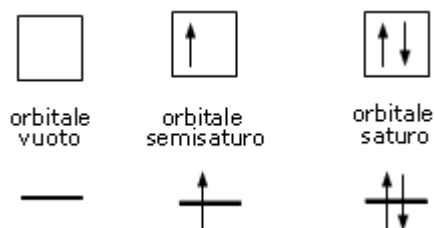
Gli elettroni si dispongono spontaneamente negli orbitali vuoti meno energetici. Una volta riempiti gli orbitali a minor energia vengono occupati gradualmente gli orbitali ad energia progressivamente maggiore. L'ordine di riempimento ottenuto in tal modo non rispetta però sempre l'ordine di riempimento che ci si attenderebbe in base alla sequenza ordinata dei livelli energetici.
Il contenuto energetico degli orbitali è riportato nello schema seguente, in cui ogni orbitale è rappresentato come un quadrato.

Come conseguenza di tale struttura energetica l'ordine di riempimento degli orbitali in funzione del loro contenuto energetico risulta essere quello che si ottiene seguendo le diagonali dello schema seguente.

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f
6s 6p 6d
7s

E dunque

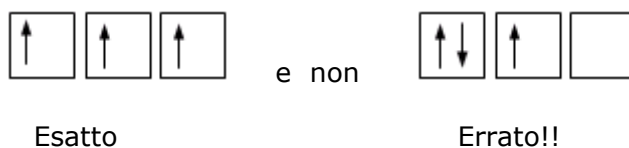
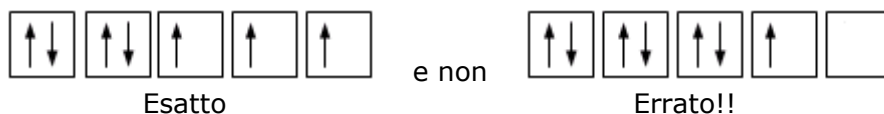
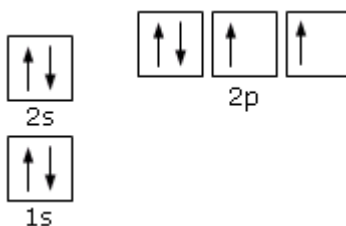
1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f → 5d → 6p → 7s → 5f → 6d

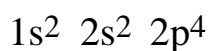
6.1.2 Principio di esclusione di Pauli

Ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni i quali saturano l'orbitale disponendosi con spin controversi (**antiparalleli**). Lo **spin** (momento angolare intrinseco) è una caratteristica vettoriale degli elettroni (gli elettroni si comportano come minuscole trottole che ruotano attorno al proprio asse e quindi possiedono un momento angolare). Un elettrone può possedere solo due valori di spin (anche lo spin è quantizzato). Gli elettroni negli orbitali vengono rappresentati con delle frecce verticali (che rappresentano il vettore spin).

Rappresentando dunque gli orbitali come quadrati o, come spesso si usa, come linee orizzontali, si possono presentare 3 situazioni

Un orbitale saturo presenta i due elettroni con spin antiparalleli (↑↓)

6.1.3 Principio di massima molteplicità di Hund

Gli elettroni si dispongono negli orbitali degeneri uno per orbitale con spin parallelo fino a semisaturarli tutti e, successivamente, li saturano seguendo il principio di esclusione Pauli. Così, se dobbiamo inserire 3 elettroni nei tre orbitali degeneri 2p, otterremo la seguente configurazione

O, dovendo inserire 7 elettroni nei cinque orbitali degeneri 4d, si otterrà

Applicando dunque le 3 regole di Aufbau possiamo ottenere la configurazione elettronica dell'Ossigeno (Z = 8). I suoi 8 elettroni si distribuiranno secondo il seguente schema

La configurazione elettronica dell'Ossigeno può essere riassunta in modo sintetico scrivendo gli elettroni ad esponente degli orbitali che li contengono

$$1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^4$$

in cui i numeri ad esponente indicano quanti elettroni sono sistemati in quei particolari orbitali.

6.2 Configurazioni elettroniche e Strutture di Lewis degli elementi

Se prendiamo in considerazione i diversi elementi a partire dall'idrogeno in ordine di numero atomico crescente possiamo osservare come al crescere di un'unità nel valore del numero atomico venga aggiunto un elettrone alla configurazione elettronica.
Ogniqualvolta una serie di elementi ha sistemato abbastanza elettroni da riempire un livello energetico, gli elementi successivi, che iniziano a riempire il successivo livello energetico, vengono disposti in una riga sottostante, detta **periodo**, in modo tale che risultino incolonnati con gli elementi che presentano la stessa **configurazione elettronica superficiale**.

In questo modo si vengono a formare 7 periodi, corrispondenti ai 7 livelli energetici riempibili e quindi al valore del numero quantico principale.

Gli elementi che si incolonnano verticalmente formano i cosiddetti **gruppi**, composti da elementi che presentano un egual numero di elettroni disposti sullo stesso tipo di orbitali, ma naturalmente su di un diverso livello energetico.

Poiché il comportamento chimico di un elemento dipende essenzialmente proprio dalla sua configurazione elettronica superficiale, elementi appartenenti ad uno stesso gruppo presentano forti analogie e somiglianze chimiche (stesso tipo di reazioni).

Le caratteristiche chimiche variano dunque progressivamente e con continuità mentre ci spostiamo lungo un periodo, mentre rimangono sostanzialmente simili all'interno di un gruppo.

Possiamo inoltre suddividere la tabella periodica in quattro grandi regioni che rappresentano raggruppamenti di elementi che stanno inserendo elettroni in orbitali dello stesso tipo.

La prima regione (**blocco s**) è formata dai gruppi I A e II A dove si riempie l'orbitale s.

La regione all'estrema destra (**blocco p**), composta dai rimanenti sei gruppi A (l'ottavo gruppo A è spesso indicato come gruppo 0 (zero)) è costituita dagli elementi che distribuiscono i sei elettroni nei tre orbitali p.
La regione centrale (**blocco d**), costituita da 10 file verticali riunite a formare 8 gruppi B, è formata dai cosiddetti **metalli di transizione**, elementi che stanno disponendo 10 elettroni nei 5 orbitali d.

Infine la regione in basso (**blocco f**), formata da due serie orizzontali chiamate rispettivamente serie dei **lantanidi** e degli **attinidi**, è costituita da elementi che stanno distribuendo 14 elettroni nei 7 orbitali f (4f e 5f).

Gli atomi utilizzano prevalentemente gli elettroni del loro livello energetico più esterno (**elettroni superficiali** o **elettroni di valenza**) per interagire e legarsi tra loro. Il comportamento chimico di un atomo dipende dunque dal numero e dalla disposizione degli elettroni dell'ultimo livello energetico. Per capire la reattività di un atomo è dunque sufficiente conoscere la sua **configurazione elettronica superficiale** o **configurazione dello strato di valenza**.
Scrivendo, ad esempio, le configurazioni elettroniche superficiali degli elementi dei primi tre periodi chimici della tabella periodica, si osserva come gli elementi che si incolonnano in uno stesso gruppo chimico presentano la medesima configurazione elettronica superficiale.
La configurazione elettronica superficiale semplicemente si ripete periodicamente in livelli energetici via via più esterni.
Atomi di elementi diversi che presentino la medesima configurazione elettronica superficiale (il medesimo numero di elettroni sul loro ultimo livello) manifestano caratteristiche chimiche simili.

Così, ad esempio, lo Zolfo, che si trova sotto l'Ossigeno, presenta la medesima configurazione superficiale ($ns^2\ np^4$) di quest'ultimo, sul terzo livello energetico (n = 3) invece che sul secondo (n = 2). Per questo motivo Zolfo ed Ossigeno hanno caratteristiche chimiche simili.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 **H** $1s^1$							2 **He** $1s^2$
3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$	5 **B** $2s^22p^1$	6 **C** $2s^22p^2$	7 **N** $2s^22p^3$	8 **O** $2s^22p^4$	9 **F** $2s^22p^5$	10 **Ne** $2s^22p^6$
11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$	13 **Al** $3s^23p^1$	14 **Si** $3s^23p^2$	15 **P** $3s^23p^3$	16 **S** $3s^23p^4$	17 **Cl** $3s^23p^5$	18 **Ar** $3s^23p^6$

Dunque le caratteristiche simili degli elementi che appartengono ad uno stesso gruppo chimico dipendono essenzialmente dal numero di elettroni presenti sul livello energetico più superficiale, indipendentemente dal fatto che questo sia il primo, il secondo o l'ultimo.

Il numero d'ordine di ciascun gruppo indica quanti elettroni sono presenti nel livello energetico superficiale, dandoci quindi una prima indicazione di massima sul numero di elettroni disponibili per i legami chimici.

Così tutti gli elementi del primo gruppo A presentano configurazione elettronica superficiale ns^1, dove n indica evidentemente il numero quantico principale.

Possiamo dunque costruire il seguente schema che ci permette di correlare ciascun gruppo A con la configurazione elettronica superficiale degli elementi appartenenti al gruppo stesso.

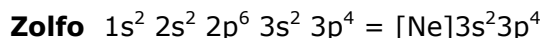
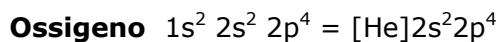
gruppo	**configurazione elettronica superficiale**	**numero di elettroni**
I A	ns^1	1
II A	ns^2	2
III A	$ns^2\ np^1$	3
IV A	$ns^2\ np^2$	4
V A	$ns^2\ np^3$	5
VI A	$ns^2\ np^4$	6
VII A	$ns^2\ np^5$	7
VIII A	$ns^2\ np^6$	8

Gli elementi che possiedono 8 elettroni superficiali (**configurazione otteziale**) risultano particolarmente stabili, inerti, nel senso che manifestano pochissima tendenza a reagire con altri elementi chimici.

Gli altri elementi che possiedono configurazioni elettroniche simili a quella dei gas nobili tendono a perdere o ad acquistare elettroni per raggiungere tale configurazione particolarmente stabile. Molte reazioni chimiche possono essere spiegate proprio in virtù della tendenza di molti elementi ad acquisire la configurazione ad 8 elettroni superficiali dei gas nobili (**regola dell'ottetto**).

Spesso la configurazione elettronica di un elemento viene scritta in forma sintetica facendo riferimento al gas nobile che lo precede nella tabella periodica, e che presenta tutti i suoi livelli energetici completi, ed aggiungendo solo la configurazione superficiale dell’elemento.
Ad esempio le configurazioni di Ossigeno e Zolfo possono essere scritte così

Ossigeno $1s^2\ 2s^2\ 2p^4 = [He]2s^2 2p^4$

Zolfo $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4 = [Ne]3s^2 3p^4$

In altre parole, l’Ossigeno presenta la stessa configurazione elettronica dell’Elio più la sua configurazione superficiale, mentre lo Zolfo presenta la medesima configurazione elettronica del Neon più la sua configurazione superficiale.

I gruppi B vengono ordinati in analogia ai gruppi A. Il primo gruppo B che si forma viene detto III B e non I B in quanto la sua configurazione superficiale presenta 3 elettroni, 2 nell'orbitale s e 1 nell'orbitale d, in modo analogo a quanto avviene per gli elementi del gruppo III A.
Tranne alcune eccezioni anche per i gruppi B vale la regola che il numero d'ordine indica il numero di elettroni presenti nello strato più superficiale.

I lantanidi e gli attinidi hanno caratteristiche chimiche simili rispettivamente al lantanio e all'attinio e si suole perciò considerarli appartenenti al gruppo III B.

Nella maggior parte dei casi gli elettroni coinvolti nelle reazioni chimiche sono i 2 + 6 = 8 elettroni contenuti nell'orbitale s e nei tre orbitali p del livello energetico più esterno. Per questo motivo tali elettroni vengono convenzionalmente rappresentati utilizzando un metodo introdotto da Lewis.

Secondo tale metodo i 2 + 6 elettroni degli orbitali s e p del livello più esterno (**elettroni di valenza**) vengono rappresentati come punti o coppie di punti disposte ai quattro lati del simbolo chimico dell'elemento. Idealmente, ogni lato del simbolo chimico è associato ad un orbitale.

Per maggior chiarezza diamo la **configurazione di Lewis** o **struttura di Lewis** degli elementi appartenenti al 2° periodo.

Elemento	Orbitale s	Orbitali p	Configurazione superficiale	Configurazione di Lewis
Litio	↑	— — —	$2s^1$	Li·
Berillio	↑↓	— — —	$2s^2$	:Be o |Be
Boro	↑↓	↑ — —	$2s^2 2p^1$	:B· o |B·
Carbonio	↑↓	↑ ↑ —	$2s^2 2p^2$	:Ċ· o |Ċ·
Azoto	↑↓	↑ ↑ ↑	$2s^2 2p^3$	:Ṅ· o |Ṅ·
Ossigeno	↑↓	↑↓ ↑ ↑	$2s^2 2p^4$	:Ö· o |Ō·
Fluoro	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	$2s^2 2p^5$	:F̈· o |F̄·
Neon	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	$2s^2 2p^6$	:N̈e: o |N̄e|

Come si vede, le coppie di elettroni vengono più spesso rappresentate con una barretta.

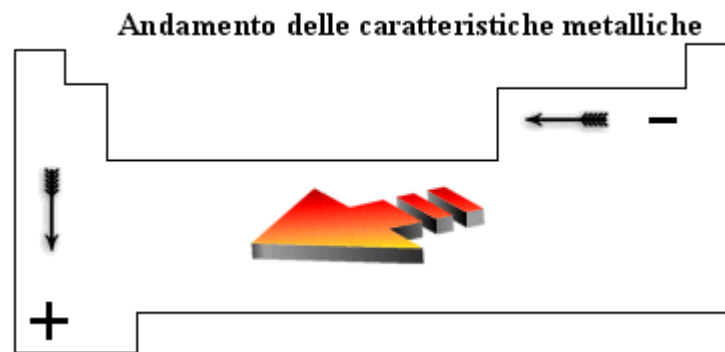
E' evidente che tutti gli elementi che appartengono ad un medesimo gruppo chimico, possedendo la medesima configurazione elettronica superficiale, presentano la stessa struttura di Lewis

Periodo	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
2	• Li	:Be	:B •	:Ċ •	:Ṅ •	:Ö •	:F̈ :	:N̈e :
3	• Na	:Mg	:Al •	:Ṡi •	:Ṗ •	:S̈ •	:C̈l :	:Är :

6.3 Metalli e non metalli

E' possibile tracciare all'interno della tabella periodica una ideale linea obliqua che, passando per il Silicio (Si), l'Arsenico (As) ed il Tellurio (Te), va dal Boro (B) all'Astato (At) e divide tutti gli elementi in due grandi gruppi: a sinistra i metalli (più numerosi), a destra i non metalli. Le caratteristiche chimiche e fisiche dei metalli sono più accentuate all'inizio della tabella periodica e vanno lentamente sfumando mentre ci avviciniamo alla zona dei non metalli.

Gli elementi chimici che si trovano adiacenti alla linea di separazione presentano quindi caratteristiche intermedie tra quelle dei metalli e quelle dei non metalli e vengono per questo motivo chiamati **semi-metalli**. I metalli presentano una *tendenza a perdere elettroni* (si ossidano più o meno facilmente) trasformandosi in ioni positivi o cationi. Dal punto di vista fisico sono *lucenti*, *tenaci* (si rompono con difficoltà), *duttili* (possono essere tirati in fili sottili), *malleabili* (possono essere tirati in lamine sottili), *buoni conduttori* di calore e di elettricità.

I non metalli presentano una tendenza ad acquistare elettroni (si riducono più o meno facilmente) trasformandosi in ioni negativi o anioni. Dal punto di vista fisico non sono lucenti, sono fragili, non presentano né duttilità, né malleabilità, sono cattivi conduttori o addirittura isolanti termici ed elettrici.
Le caratteristiche metalliche aumentano scendendo lungo un gruppo e spostandosi verso sinistra lungo un periodo. In tal modo gli elementi che presentano le caratteristiche metalliche più spiccate sono quelli in basso a sinistra della tabella periodica.
Evidentemente per ragioni opposte gli elementi che presentano le caratteristiche non metalliche più accentuate si trovano in alto a destra nella tabella periodica

Possiamo trovare una semplice spiegazione di tale andamento analizzando come varia il **raggio atomico**. Osservando la tabella periodica è facile verificare che il raggio atomico, e quindi la distanza degli elettroni più superficiali dal loro nucleo, diminuisce da sinistra verso destra lungo un periodo mentre aumenta dall'alto in basso lungo un gruppo.

Infatti mentre ci spostiamo verso destra lungo un periodo gli elettroni vengono sistemati tutti in uno stesso livello energetico. La distanza di tale livello dal nucleo dovrebbe rimanere approssimativamente la stessa. In realtà poiché contemporaneamente aumenta anche il numero atomico Z, il nucleo esercita

una attrazione via via maggiore sui livelli energetici occupati dagli elettroni, costringendoli a contrarsi verso il centro.
Quando invece ci muoviamo verso il basso lungo un gruppo ciascun elemento presenta i suoi elettroni superficiali su livelli energetici nuovi e via via più esterni, facendo in tal modo aumentare di scatto il raggio atomico

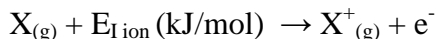
Ora è evidente che più distanti gli elettroni superficiali si trovano dal nucleo positivo e minore è la forza attrattiva che il nucleo stesso è in grado di esercitare su di essi. Ciò spiega in definitiva la maggior facilità con cui gli atomi metallici, che possiedono raggi atomici mediamente superiori rispetto ai non metalli, perdono i loro elettroni superficiali.

La tendenza a perdere elettroni da parte dei metalli è inoltre esaltata dal fatto che i metalli possiedono in genere pochi elettroni in più rispetto al gas nobile che li precede ed è per loro energeticamente più conveniente perderli piuttosto che acquistare un gran numero di elettroni per raggiungere la configurazione stabile del gas nobile che li segue nella tabella periodica.
Per ragioni opposte per i non metalli, che presentano in genere pochi elettroni in meno rispetto al gas nobile che li segue, è energeticamente più favorevole acquistarli piuttosto che perderne un gran numero.

La tendenza a perdere o ad acquistare elettroni da parte degli elementi chimici è misurata da due parametri fondamentali, l'energia di I ionizzazione e l'affinità elettronica, i cui valori si trovano tabulati nella tabella periodica.

6.4 Energia di prima ionizzazione

Viene definita come l'energia, espressa in Kcal/mol (o KJ/mol), che è necessario fornire ad una mole di atomi allo stato gassoso per trasformarla in una mole di cationi monovalenti.

$$X_{(g)} + E_{I\ ion}\ (kJ/mol) \rightarrow X^+_{(g)} + e^-$$

L'andamento del valore di tale parametro nella tabella periodica ci conferma quanto abbiamo detto sulla maggior facilità con la quale i metalli perdono i loro elettroni.
L'energia di ionizzazione diminuisce infatti scendendo verso il basso lungo un gruppo, mentre cresce se ci spostiamo verso destra lungo un periodo.

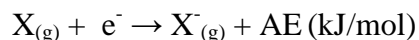
Energia di Prima Ionizzazione (kJ mol^{-1})

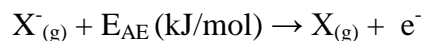
1	**H**																	**He**
	1312																	2372
2	**Li**	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
	520	900											801	1086	1402	1314	1681	2081
3	**Na**	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
	496	738											578	786	1012	1000	1251	1521
4	**K**	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
	419	590	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906	579	762	947	941	1140	1351
5	**Rb**	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
	403	549	616	660	664	685	702	711	720	805	731	868	558	709	834	869	1008	1170
6	**Cs**	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
	356	503	538	680	761	770	760	840	880	870	890	1007	589	716	703	812	890	1037
7	**Fr**	**Ra**	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Uub**	**Uut**	**Uuq**	**Uup**	**Uuh**	**Uus**	**Uuo**
	384	509	499															

Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
527	523	530	536	543	547	593	565	572	581	589	597	603	524
Th	**Pa**	**U**	**Np**	**Pu**	**Am**	**Cm**	**Bk**	**Cf**	**Es**	**Fm**	**Md**	**No**	**Lr**
587	568	584	597	585	578	581	601	608	619	627	635	642	473

6.5 Affinità elettronica

Viene definita come l'energia liberata da una mole di atomi neutri allo stato gassoso quando si trasforma in una mole di anioni monovalenti.

$$X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)} + AE \text{ (kJ/mol)}$$

Tale definizione è contraria alla convenzione secondo la quale l'energia liberata durante una reazione ha segno negativo, generando spesso non poca confusione. Per questo motivo a volte si preferisce definire l'affinità elettronica come l'energia di ionizzazione degli ioni negativi, cioè come l'energia che deve essere fornita (quindi con segno positivo) ad uno ione negativo per strappargli il suo elettrone

$$X^-_{(g)} + E_{AE} \text{ (kJ/mol)} \rightarrow X_{(g)} + e^-$$

L'andamento dei valori dell'affinità elettronica è analogo a quello del potenziale di I[a] ionizzazione. Cresce lungo un periodo e decresce lungo un gruppo.

Affinità Elettronica (kJ mol^{-1})

1	**H** 73																	**He**
2	**Li** 60	**Be**											**B** 27	**C** 122	**N** 7	**O** 141	**F** 328	**Ne**
3	**Na** 53	**Mg**											**Al** 42	**Si** 134	**P** 72	**S** 200	**Cl** 349	**Ar**
4	**K** 48	**Ca** 2	**Sc** 18	**Ti** 8	**V** 51	**Cr** 65	**Mn**	**Fe** 15	**Co** 64	**Ni** 112	**Cu** 119	**Zn**	**Ga** 41	**Ge** 119	**As** 79	**Se** 195	**Br** 353	**Kr**
5	**Rb** 47	**Sr** 5	**Y** 30	**Zr** 41	**Nb** 86	**Mo** 72	**Tc** 53	**Ru** 101	**Rh** 110	**Pd** 54	**Ag** 126	**Cd**	**In** 39	**Sn** 107	**Sb** 101	**Te** 190	**I** 295	**Xe**
6	**Cs** 45	**Ba** 14	**La** 45	**Hf**	**Ta** 31	**W** 79	**Re** 14	**Os** 104	**Ir** 151	**Pt** 205	**Au** 223	**Hg**	**Tl** 36	**Pb** 35	**Bi** 91	**Po** 183	**At** 270	**Rn**
7	**Fr**	**Ra**	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Uub**	**Uut**	**Uuq**	**Uup**	**Uuh**	**Uus**	**Uuo**

6.6 Altre informazioni utili nella tabella periodica

- numero atomico Z = numero di protoni presenti nel nucleo
- configurazione elettronica
- peso atomico relativo espresso in uma (o dalton) = rapporto tra il peso di un elemento (miscela dei suoi isotopi) ed 1/12 della massa del carbonio 12. Ricordiamo inoltre che il peso atomico relativo è numericamente pari al peso molare (P_M) dell'elemento stesso.

Altre informazioni utili ottenibili dalla consultazione della tabella sono quelle relative al numero di ossidazione e all'elettronegatività degli elementi, di cui parleremo in seguito.

7 I legami chimici

Gli atomi tendono a raggiungere delle configurazioni energeticamente più favorevoli e stabili legandosi in raggruppamenti (molecole, reticolati ionici, reticolati metallici). In altre parole gli atomi si legano perché il composto che ne deriva è più stabile degli atomi separati.
La teoria del legame chimico si fonda, nella sua formulazione più semplice, sulla legge di Coulomb.

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

dove **q** sono le cariche elettriche, **r** la distanza che le separa ed **F** la forza (attrattiva per cariche opposte, repulsiva per cariche concordi) che si esercita su di esse.
Quando due atomi vengono avvicinati le nuvole elettroniche ed i nuclei interagiscono tra loro. Il legame è il risultato di un bilanciamento tra forze coulombiane *attrattive* (elettroni-nuclei) e *repulsive* (elettroni-elettroni e nuclei-nuclei).

Tuttavia tali forze risultano essere di intensità diversa per i diversi atomi e ciò porta alla formazione di legami con modalità differenti. Esistono tre modelli di legame (*covalente*, *ionico*, *metallico*) le cui caratteristiche dipendono essenzialmente dalla tendenza relativa che manifestano gli atomi coinvolti nel legame ad acquistare (affinità elettronica) o perdere elettroni (energia di ionizzazione).

Il **legame covalente** si presenta tipicamente tra atomi con elevata affinità elettronica (atomi di elementi non metallici)
Il **legame ionico** si presenta tipicamente tra atomi con elevata affinità elettronica (non metalli) ed atomi a bassa energia di ionizzazione (metalli)
Il **legame metallico** si presenta tipicamente tra atomi di elementi con bassa energia di ionizzazione (metalli)

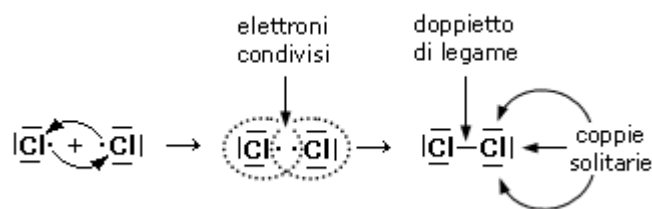
Poiché, come abbiamo già detto, gli elettroni coinvolti nei legami chimici sono quelli che occupano il livello energetico più superficiale (**elettroni di valenza**), introduciamo un metodo semplice per rappresentarli, noto come **configurazione di Lewis** degli elementi.

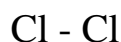
7.1 Il legame covalente: Teoria di Lewis

Il legame covalente si forma tra atomi che presentano alta affinità elettronica e quindi tipicamente tra atomi non metallici.
Se il legame unisce atomi di un medesimo elemento, il legame si definisce **covalente puro** o **covalente omeopolare**.
Se il legame unisce atomi di elementi diversi, il legame si definisce **covalente polare** o **covalente eteropolare**.

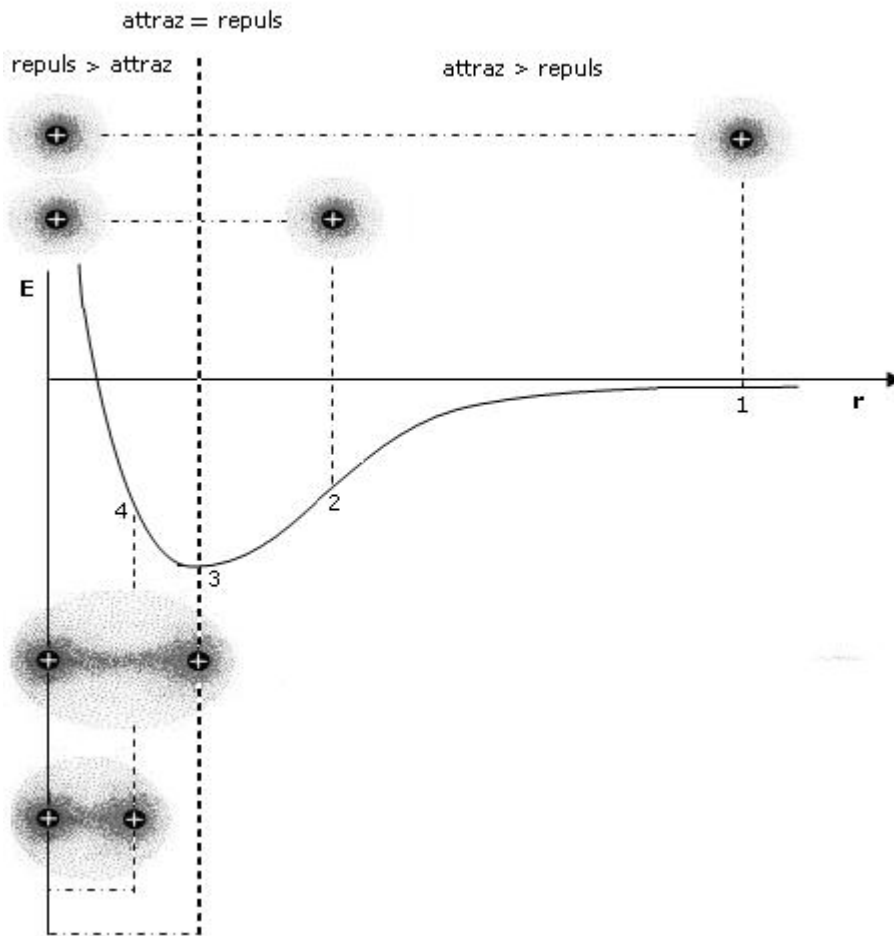
La natura del legame covalente venne suggerita per la prima volta da G. Lewis, dell'università della California nel 1916.

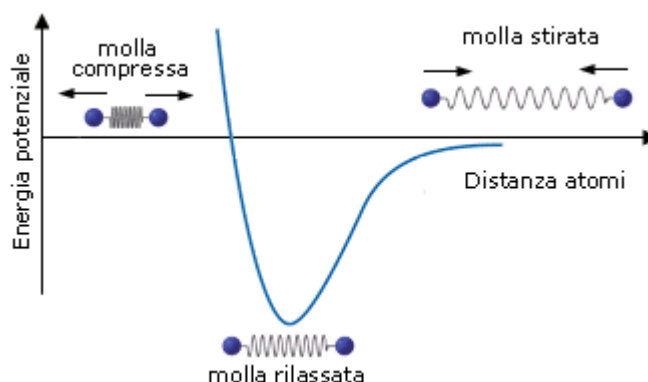
Lewis attribuì l'inerzia chimica dei gas nobili al fatto di possedere 8 elettroni superficiali e avanzò quindi l'ipotesi che gli elementi che non presentavano la stessa configurazione elettronica esterna, tendessero a raggiungerla mediante la **condivisione** dei loro elettroni superficiali spaiati, al fine di raggiungere in tal modo una configurazione più stabile (**regola dell'ottetto**).

Prendiamo ad esempio due atomi di cloro, rappresentandoli mediante le loro strutture di Lewis. Essi hanno entrambi una configurazione $3s^2\ 3p^5$, con un elettrone spaiato sull'ultimo orbitale p ed una forte tendenza ad acquistare un ulteriore elettrone (elevata affinità elettronica) per raggiungere la configurazione stabile del gas nobile successivo (l'argon).
Possiamo pensare che entrambi i nuclei attirino fortemente l'elettrone spaiato dell'altro atomo senza peraltro riuscire a strapparlo.
Il risultato di questa intensa attrazione incrociata è che i due elettroni spaiati vengono alla fine condivisi da entrambi gli atomi ed il doppietto elettronico funge da legame, finendo per appartenere ad entrambi gli atomi.
I due atomi di Cloro "condividono" una coppia di elettroni e tale "condivisione" costituisce il legame covalente. In questo modo ora i due elettroni non appartengono più all'uno o all'altro atomo, ma ruotano entrambi intorno all'intera struttura molecolare biatomica.
Si dice che i due elettroni sono stati messi in comune o in **compartecipazione**.

Ciascun nucleo "vede" ora intorno a sè i 6 elettroni non condivisi più i 2 elettroni condivisi per un totale di 8 elettroni. La condivisione di una coppia di elettroni permette a ciascun atomo di Cloro di raggiungere la configurazione stabile dell'ottetto.
Il legame che si forma per condivisione di una coppia di elettroni è detto **legame covalente semplice o singolo** e può essere rappresentato mediante una barretta che unisce i due simboli chimici. Gli atomi che formano la molecola di Cl_2 sono quindi tenuti insieme da un legame covalente semplice

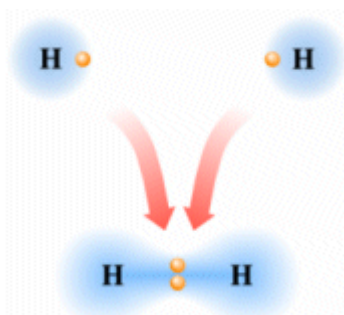
$$Cl - Cl$$

Le coppie di elettroni superficiali che non vengono condivise sono dette **coppie (o doppietti) di non-legame** o **coppie solitarie** (*Lone Pairs*).

Come abbiamo già detto, durante il processo di formazione del legame si esercitano tra i due atomi sia forze attrattive (elettroni-nuclei) che forze repulsive (tra i nuclei, ma soprattutto tra i gusci elettronici). Le forze attrattive prevalgono a distanze maggiori, consentendo in questo modo ai due atomi di avvicinarsi e legarsi, mentre le forze repulsive diventano importanti e significative a corto raggio. L'energia potenziale del sistema (convenzionalmente posta uguale a zero quando i due atomi si trovano idealmente a distanza infinita) diminuisce man mano che le forze attrattive costringono i due atomi ad avvicinarsi.
Via via che i due atomi si avvicinano sia le forze attrattive che quelle repulsive diventano progressivamente più intense. Tuttavia, poiché le forze repulsive aumentano più rapidamente di quelle attrattive, si arriverà ad una distanza critica 8distanza di legame) in corrispondenza della quale le due forze risulteranno perfettamente uguali, l'energia potenziale raggiungerà il suo valore minimo ed il sistema sarà in equilibrio. Ogni ulteriore avvicinamento degli atomi causerà un aumento delle forze

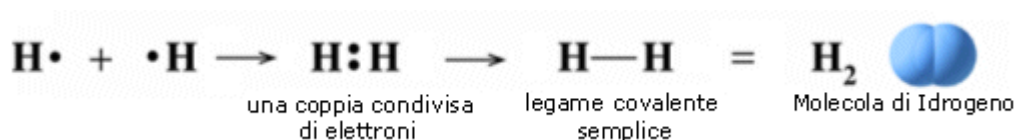
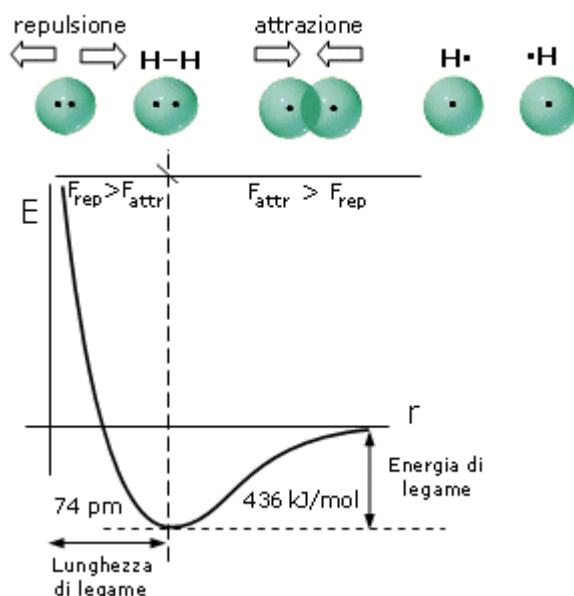
repulsive maggiore di quelle attrattive con conseguente tendenza del sistema a ritornare alla distanza di equilibrio.
Si tenga presente che la pendenza della curva dell’energia potenziale, rappresenta la forza netta (attrattiva + repulsiva) che agisce sugli atomi.

A grandi distanze (punto 1 del grafico) la curva dell’energia potenziale presenta piccole pendenze positive che corrispondono a deboli forze nette attrattive. Via via che gli atomi si avvicinano la pendenza della curva aumenta fino a raggiungere un valore massimo (punto 2 del grafico) in corrispondenza del quale le forze repulsive iniziano a crescere più rapidamente di quelle attrattive e la forza netta di attrazione inizia a diminuire. Alla distanza di legame (punto 3 del grafico) l’energia potenziale raggiunge il suo valore minimo e la forza netta è pari a zero (pendenza nulla e forze attrattive pari a quelle repulsive). A distanze inferiori (punto 4 del grafico) la curva dell’energia potenziale presenta pendenze negative crescenti che corrispondono ad intense forze repulsive nette.

Si può dunque dimostrare che, quando due atomi si avvicinano in risposta all'attrazione che ciascun nucleo esercita sull'elettrone spaiato dell'altro atomo, esiste una distanza critica in corrispondenza della quale la forza di attrazione viene esattamente bilanciata dalla repulsione che si produce tra i gusci elettronici negativi. Per distanze inferiori prevale la repulsione, per distanze maggiori prevale l'attrazione. Un modello semplice ed intuitivo, che descrive il fenomeno, rappresenta il legame come una molla che unisce i due atomi. Se si cerca di separarli la molla li richiama, se si cerca di avvicinarli troppo la molla li respinge, alla distanza di legame la molla non è in tensione.

In corrispondenza della distanza di equilibrio viene quindi resa minima l'energia potenziale del sistema. Tale distanza corrisponde alla **lunghezza di legame**, parametro solitamente misurato in Ångström (1Å = 10^{-10} m) o in picometri (1 pm = 10^{-12} m).
L'**energia di legame,** misurata in Kcal/mol (o in kJ/mol), è l'energia che si libera quando due atomi allo stato gassoso passano da distanza infinita alla distanza di legame ed ovviamente coincide con l'energia che è necessario fornire al sistema (allo stato gassoso) per rompere il legame, portando i due atomi a distanza infinita.

$$X\text{-}X_{(g)} + E_{leg}\ (kcal/mol) \rightarrow X\bullet_{(g)} + X\bullet_{(g)}$$

L'energia di legame è una misura della "forza" di un legame chimico (maggiore è l'energia di legame, più "forte" è un legame) e per questo motivo viene a volte impropriamente detta **forza di legame.**
Si consideri ad esempio la formazione del legame covalente in una molecola di H_2.

Due atomi di idrogeno condividono il loro unico elettrone per raggiungere la configurazione stabile dell'Elio.

$$H\bullet + \bullet H \longrightarrow H{:}H \longrightarrow H\text{—}H = H_2$$

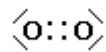
una coppia condivisa di elettroni — legame covalente semplice — Molecola di Idrogeno

Nello schema successivo è rappresentato l'andamento dell'energia potenziale durante la formazione del legame.

Energia E (in *kJ/mol***) e Lunghezza L (**in *pm***) di legame**

	E	L		E	L		E	L		E	L		E	L
H-H	432	74	**N-Cl**	313	175	**C-Pb**	130	230	**Ge-Ge**	188	241	**S-S (S_8)**	226	205
H-B	389	119	**P-P**	201	221	**C-N**	305	147	**Ge-N**	257		**S=S**	425	149
H-C	411	109	**P-O**	335	163	**C=N**	615	129	**Ge-F**	470	168	**S-F**	284	156
H-Si	318	148	**P=O**	544	150	**C≡N**	887	116	**Ge-Cl**	349	210	**S-Cl**	255	207
H-Ge	288	153	**P=S**	335	186	**C-P**	264	184	**Ge-Br**	276	230	**Se-Se**	172	
H-Sn	251	170	**P-F**	490	154	**C-O**	358	143	**Ge-I**	212		**Se=Se**	272	215
H-N	386	101	**P-Cl**	326	203	**C=O**	799	120	**Sn-F**	414		**F-F**	155	142
H-P	322	144	**P-Br**	264		**C≡O**	1072	113	**Sn-Cl**	323	233	**Cl-Cl**	240	199
H-As	247	152	**P-I**	184		**C-B**	356		**Sn-Br**	273	250	**Br-Br**	190	228
H-O	459	96	**As-As**	146	243	**C-S**	272	182	**Sn-I**	205	270	**I-I**	148	267
H-S	363	134	**As-O**	301	178	**C=S**	573	160	**Pb-F**	331		**At-At**	116	
H-Se	276	146	**As-F**	484	171	**C-F**	485	135	**Pb-Cl**	243	242	**I-O**	201	
H-Te	238	170	**As-Cl**	322	216	**C-Cl**	327	177	**Pb-Br**	201		**I-F**	273	191
H-F	565	92	**As-Br**	458	233	**C-Br**	285	194	**Pb-I**	142	279	**I-Cl**	208	232
H-Cl	428	127	**As-I**	200	254	**C-I**	213	214	**B-B**	293		**I-Br**	175	
H-Br	362	141	**Sb-Sb**	121		**Si-Si**	222	233	**B-O**	536		**Xe-O**	84	175
H-I	295	161	**Sb-F**	440		**Si-N**	355		**B-F**	613		**Xe-F**	130	195
N-N	167	145	**C-C**	346	154	**Si-O**	452	163	**B-Cl**	456	175			
N=N	418	125	**C=C**	602	134	**Si-S**	293	200	**B-Br**	377				
N≡N	942	110	**C≡C**	835	120	**Si-F**	565	160	**O-O**	142	148			
N-O	201	140	**C-Si**	318	185	**Si-Cl**	381	202	**O=O**	494	121			
N=O	607	121	**C-Ge**	238	195	**Si-Br**	310	215	**O-F**	190	142			
N-F	283	136	**C-Sn**	192	216	**Si-I**	234	243	**S=O**	522	143			

Nella formazione di un legame covalente possono essere condivise anche più di una coppia di elettroni. E' il caso ad esempio delle molecole dell'ossigeno e dell'azoto.

L'ossigeno presenta 6 elettroni nell'ultimo livello con una configurazione elettronica superficiale $2s^2$ $2p^4$, con due elettroni spaiati su due orbitali p. Per completare l'ottetto ciascun atomo di ossigeno

condivide dunque 2 elettroni. Ciascun atomo di ossigeno ora "vede" intorno a sè 8 elettroni nel suo livello energetico più superficiale.

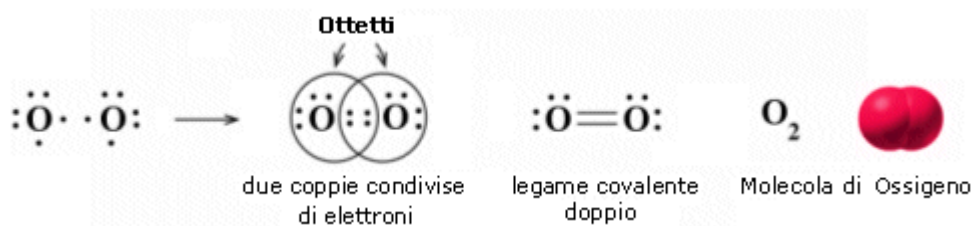
O::O

La molecola di O_2 è quindi tenuta insieme da un **legame covalente doppio**. che può essere rappresentato con due trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi (O = O)

Ottetti

due coppie condivise di elettroni

legame covalente doppio

O_2

Molecola di Ossigeno

Un legame doppio è più corto e più forte di un legame semplice.

Nel caso dell'azoto la configurazione elettronica superficiale è del tipo $2s^2\ 2p^3$, con tre elettroni spaiati su due orbitali p. Per completare l'ottetto ciascun atomo di Azoto deve dunque condividere 3 elettroni

|N::N|

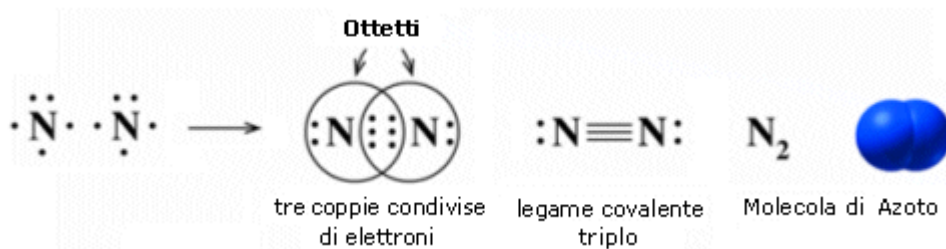
Il legame che si forma e che tiene uniti gli atomi di Azoto in N_2 è un **legame covalente triplo** che può essere rappresentato con tre trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi (N ≡N).

Ottetti

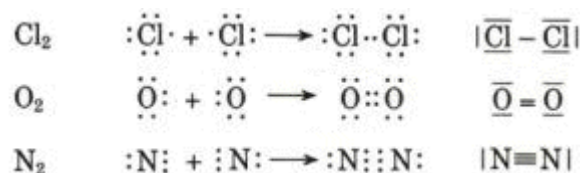
tre coppie condivise di elettroni

legame covalente triplo

N_2

Molecola di Azoto

Un legame triplo è più corto e più forte di un legame doppio.

Riassumendo

Cl_2	:Cl· + ·Cl: → :Cl··Cl:	|Cl – Cl|
O_2	O: + :O → O::O	O = O
N_2	:N: + :N: → :N::N:	|N≡N|

Il numero di doppietti elettronici condivisi che tiene uniti due atomi è detto **ordine di legame**. Un legame singolo presenta ordine = 1, un legame doppio ordine = 2, un legame triplo ordine = 3.
La lunghezza del legame decresce all’aumentare dell’ordine di legame (un legame doppio è più corto di uno semplice ed uno triplo è più corto di uno doppio).
L’energia di legame aumenta all’aumentare dell’ordine di legame (un legame doppio è più forte di un legame semplice ed un legame triplo è più forte di un legame doppio).

Mentre i legami semplici permettono la **libera rotazione** degli atomi intorno all'asse di legame, i legami doppi e tripli non permettono rotazioni.

7.1.1 Raggio covalente

La lunghezza dei legami covalenti è correlabile al raggio covalente degli elementi.
Si definisce **raggio covalente** di un elemento la metà della lunghezza del legame covalente singolo che tiene uniti due atomi del medesimo elemento in una molecola neutra. In realtà tale definizione non si può applicare a tutti gli elementi.

L'ossigeno, ad esempio, forma una molecola O_2 in cui i due atomi sono uniti da un legame di ordine = 2 (covalente doppio e non singolo). In questo caso si stima il raggio covalente analizzando molecole che contengano il gruppo -O-O-.

In altri casi si misura la lunghezza del legame A-X che un elemento X presenta con l'elemento A di cui è noto il raggio covalente e si stima il suo raggio covalente per differenza con il raggio covalente noto di A. Spesso si usa il Carbonio che si lega facilmente con molti elementi chimici e di cui è noto il raggio covalente.
Nel caso di elementi metallici, i cui atomi sono tenuti insieme da un legame metallico, si parla più propriamente di **raggio metallico.** Più in generale si parla di **raggio atomico**, covalente o metallico, in relazione al tipo di legame che tiene uniti gli atomi.

Raggio atomico (covalente e metallico) (in *pm*)																	
H 37																	**He** 32
Li 134	**Be** 90											**B** 82	**C** 77	**N** 75	**O** 73	**F** 71	**Ne** 69
Na 154	**Mg** 130											**Al** 118	**Si** 111	**P** 106	**S** 102	**Cl** 99	**Ar** 97
K 196	**Ca** 174	**Sc** 144	**Ti** 136	**V** 125	**Cr** 127	**Mn** 139	**Fe** 125	**Co** 126	**Ni** 121	**Cu** 138	**Zn** 131	**Ga** 126	**Ge** 122	**As** 119	**Se** 116	**Br** 114	**Kr** 110
Rb 211	**Sr** 192	**Y** 162	**Zr** 148	**Nb** 137	**Mo** 145	**Tc** 156	**Ru** 126	**Rh** 135	**Pd** 131	**Ag** 153	**Cd** 148	**In** 144	**Sn** 141	**Sb** 138	**Te** 135	**I** 133	**Xe** 130
Cs 225	**Ba** 198	**La** 169	**Hf** 150	**Ta** 138	**W** 146	**Re** 159	**Os** 128	**Ir** 137	**Pt** 128	**Au** 144	**Hg** 149	**Tl** 148	**Pb** 147	**Bi** 146	**Po**	**At**	**Rn** 145
Fr	**Ra**	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Uub**	**Uut**	**Uuq**	**Uup**	**Uuh**	**Uus**	**Uuo**

7.1.2 Legame dativo e promozione elettronica

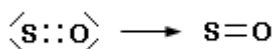
Da quanto abbiamo fin qui visto ci si potrebbe attendere che il numero di legami covalenti che un atomo può formare non possa mai essere superiore al numero di elettroni spaiati che deve condividere al fine di completare l'ottetto. In realtà ciò è vero nella maggior parte dei casi, ma non in tutti.
In alcuni casi gli atomi riescono infatti a formare più legami di quanti apparentemente sembra loro consentito sulla base della loro configurazione elettronica superficiale. E' necessario tener presente che ogni legame in più che si forma produce un ulteriore aumento di stabilità della molecola e dunque gli atomi tendono a massimizzare il numero di legami formati.
La formazione di legami di tipo "dativo" ed i processi di "promozione elettronica" sono stati introdotti per giustificare la formazione di ulteriori legami rispetto al numero di elettroni spaiati di un atomo.

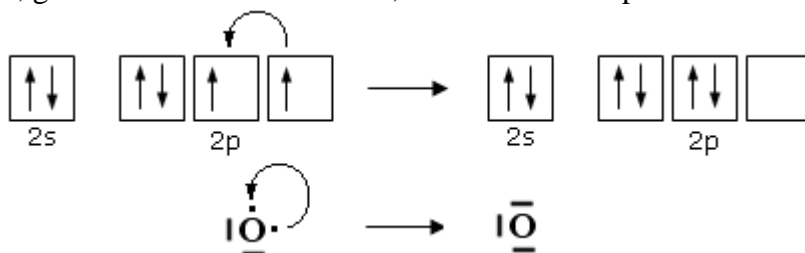
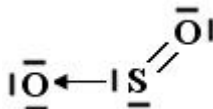
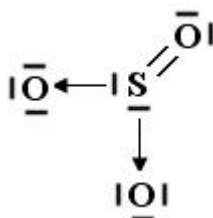
Legame dativo
Un legame covalente si può formare a partire da un doppietto elettronico messo a disposizione da un **atomo donatore** (o **datore**) e da un orbitale vuoto messo a disposizione da un **atomo accettore**.
Tale legame è detto **legame covalente dativo** ed una volta formatosi è indistinguibile da un normale legame covalente.

Il legame dativo può essere rappresentato come una freccia che va dal doppietto solitario dell’atomo datore D all’atomo accettore A.

D:→A

Si consideri ad esempio lo Zolfo e l'Ossigeno, entrambi appartenenti al VI gruppo A, aventi configurazione superficiale s^2p^4, con due doppietti, due elettroni spaiati e due elettroni mancanti per raggiungere la configurazione dell'ottetto.

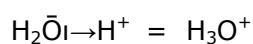
Sulla base delle configurazioni superficiali dei due elementi ci potremmo attendere la formazione di un composto del tipo S=O, con formazione di un legame covalente doppio a seguito della condivisione di entrambi gli elettroni spaiati di ciascun elemento. In questo modo ciascun atomo completa infatti l’ottetto.

In realtà quando lo Zolfo reagisce con l’Ossigeno genera SO_2 (anidride solforosa) ed SO_3 (anidride solforica), riuscendo in tal modo a legare fino ad altri due atomi di ossigeno in più rispetto a quanto previsto.

Per giustificare la formazione di questi legami si ammette dunque che lo zolfo possa utilizzare per legarsi non solo gli elettroni spaiati, ma anche i doppietti solitari. Tuttavia l’Ossigeno non ha orbitali superficiali vuoti da poter utilizzare.
Si ammette quindi che l'Ossigeno possa subire una transizione dalla configurazione più stabile, prevista dalla regola di Hund ad una configurazione, meno stabile nella quale un elettrone viene spostato da un orbitale p semisaturo, generando un orbitale vuoto, all’altro orbitale p semisaturo.

In questo modo l'ossigeno possiede ora un orbitale p vuoto che può utilizzare come accettore di un doppietto elettronico per formare un ulteriore legame chimico con lo zolfo di tipo dativo, per dare l’anidride solforosa SO_2. Il passaggio dell’ossigeno ad una configurazione meno stabile richiede ovviamente energia, ma questa viene più che compensata dall’aumento di stabilità che si ottiene con la formazione di un ulteriore legame.

Nel caso lo Zolfo utilizzi entrambi i suoi doppietti solitari per formare due legami dativi con altrettanti atomi di ossigeno si forma l'anidride solforica SO_3.

Il legame dativo ci permette di giustificare la capacità che hanno molti elementi (in particolare gli elementi alla fine di un periodo) di formare un numero variabile di legami con l'ossigeno (valenza variabile) legandosi con esso in diverse proporzioni (legge delle proporzioni multiple di Dalton).

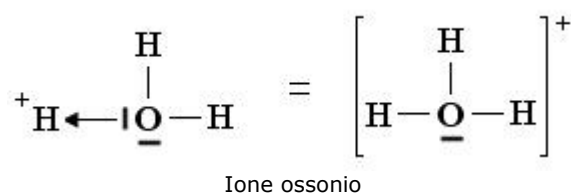
Il cloro, ad esempio, che possiede una configurazione superficiale s^2 p^5, presenta un elettrone spaiato e ben tre doppietti non condivisi disponibili per legami dativi. Si giustificano in tal modo l'esistenza di ben quattro composti ossigenati del cloro: l'anidride ipoclorosa Cl_2O, l'anidride clorosa Cl_2O_3, l'anidride clorica Cl_2O_5 e l'anidride perclorica Cl_2O_7.

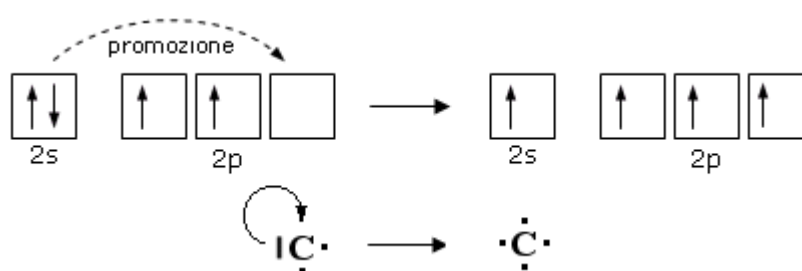
Non è necessario che un atomo liberi un orbitale per poter effettuare un legame dativo. In molti casi esistono già orbitali naturalmente liberi.

Un esempio si ha nella reazione di dissociazione ionica dell'acqua in ioni H^+ e ioni OH^-. In realtà in soluzione non esistono ioni H^+ liberi poiché essi usano il loro orbitale 1s vuoto per legarsi, tramite legame dativo, ad uno dei due doppietti solitari dell'ossigeno di una molecola d'acqua, con formazione di ioni ossonio (o idronio) H_3O^+.

$$H_2\bar{O}| \rightarrow H^+ = H_3O^+$$

Una volta che lo ione ossonio si è formato, i 3 atomi di idrogeno sono perfettamente equivalenti ed i tre legami covalenti che li legano all'ossigeno risultano indistinguibili.

$$^{+}H \leftarrow |\underset{-}{O}(H)-H \quad = \quad \left[H-\underset{-}{O}(H)-H \right]^+$$

Ione ossonio

Promozione Elettronica

Come abbiamo appena visto, la formazione di legami stabilizza la molecola al punto che, in alcuni casi, un atomo può assumere configurazioni elettroniche meno stabili che tuttavia gli consentono di formare un maggior numero di legami. La **promozione elettronica**, ad esempio, è un processo di questo tipo, che consente ad un atomo di trasferire un elettrone da un orbitale superficiale saturo ad un orbitale superficiale vuoto. In questo modo un doppietto viene trasformato in due elettroni spaiati che, condivisi con altri atomi, possono essere utilizzati per formare due ulteriori legami chimici.
E' il caso del Carbonio che, in quasi tutti i suoi composti promuove un elettrone dall'orbitale saturo 2s ad un orbitale 2p vuoto

Pur passando da una configurazione elettronica superficiale più stabile ad una meno stabile, il Carbonio dispone ora di 4 elettroni spaiati (contro i due precedenti) che può condividere formando 4 legami chimici.
La promozione elettronica avviene quando la differenza di energia tra l'orbitale di partenza e quello di arrivo è piccola.

7.1.3 La geometria delle molecole: teoria VSEPR

I legami covalenti sono **direzionali**, nel senso che essi formano tra loro angoli caratteristici che determinano la **geometria della molecola**. La geometria di una molecola e di conseguenza gli angoli di

legame possono essere previsti in modo semplice applicando la **teoria VSEPR** (*Valence-Shell Electron-Pairs Repulsion* = repulsione tra doppietti elettronici dello strato di valenza).
Secondo tale teoria i doppietti elettronici più esterni (strato di valenza), essendo carichi negativamente, si respingono, tendendo a disporsi il più lontano possibile gli uni dagli altri, in modo da rendere minima la forza repulsiva e più stabile l'intera molecola.

La teoria prevede inoltre che i doppietti solitari (non impegnati in legami) tendano ad occupare un volume maggiore rispetto ai doppietti elettronici condivisi (impegnati in legami) ed esercitino pertanto una forza repulsiva più intensa. In prima approssimazione possiamo stilare la seguente graduatoria relativa dell'intensità della repulsione esercitata tra coppie di elettroni

repulsione tra coppie solitarie > repulsione tra coppie solitarie e coppie di legame > repulsione tra coppie di legame

Inoltre nella teoria VSEPR i legami doppi e tripli vengono considerati alla stregua di legami semplici e la geometria di una molecola dipende unicamente dal numero di legami (indifferentemente semplici, doppi o tripli) e di coppie solitarie che presenta l'atomo centrale (**numero sterico**)

numero sterico = numero legami + numero coppie solitarie

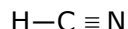
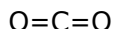
La geometria di una molecola è determinata dal suo numero sterico (NS)

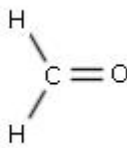
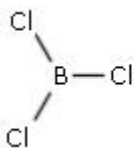
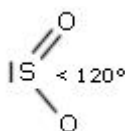
A) NS=2 - Geometria lineare (AX_2)

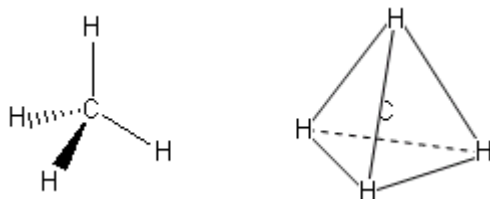
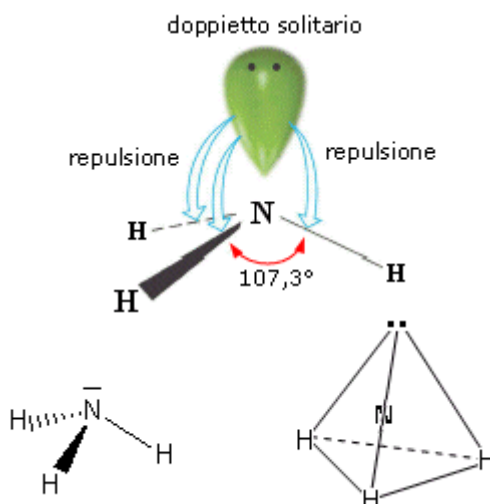
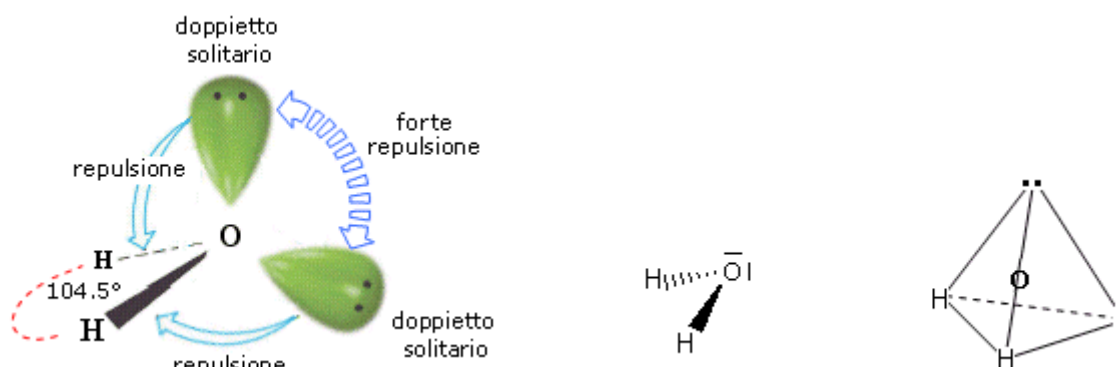
Molecole con due soli legami e nessun doppietto solitario (AX_2) risultano lineari, con le coppie di legame che, respingendosi, si dispongono equidistanti, formando angoli di legame di 180°

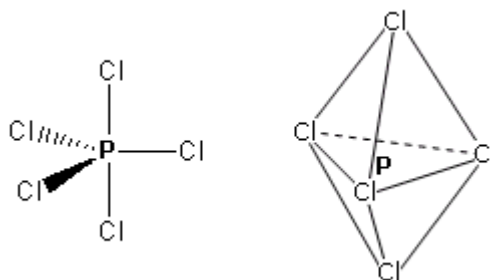
X—A—X

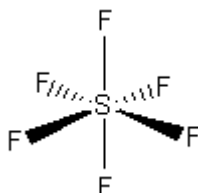
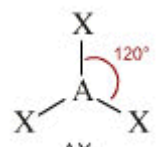
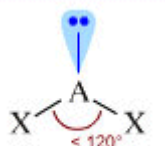
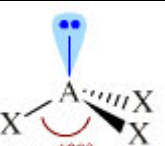
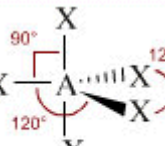
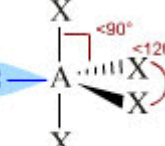
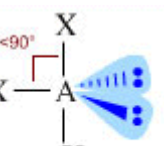
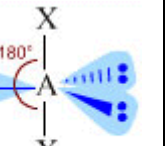
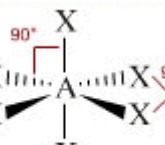
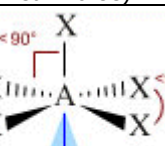
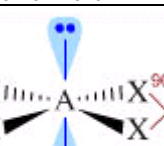
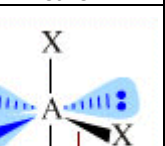
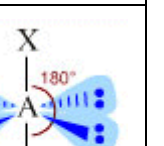
Come abbiamo detto, i legami possono essere indifferentemente singoli, doppi o tripli. Presentano, ad esempio, geometria lineare l'idruro di Berillio (BH_2), l'anidride carbonica (CO_2) e l'acido Cianidrico (HCN)

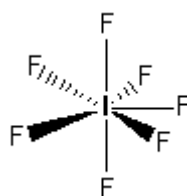
H—Be—H O=C=O H—C ≡ N

B) NS=3 - Geometria trigonale planare (AX_3, AX_2E)

- Molecole con tre legami e nessun doppietto solitario (**AX_3**) risultano trigonali planari, con le coppie di legame disposte equidistanti su di un piano, con angoli di legame di 120°. Presentano, ad esempio, geometria trigonale planare il cloruro di Boro (BCl_3) e la formaldeide (H_2CO).

- Molecole con due legami ed un doppietto solitario (**AX_2E**) risultano angolate, con un angolo di legame leggermente inferiore a 120° a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame. Presenta una geometria angolata (derivata da una trigonale planare) l'anidride solforosa (SO_2)

C) NS=4 – Geometria tetraedrica (AX_4, AX_3E, AX_2E_2)

- Molecole con quattro legami e nessun doppietto solitario (**AX_4**) risultano tetraedriche, con le coppie di legame disposte equidistanti ed angoli di legame di 109,5°. E' il caso del metano (CH_4). la cui molecola, come tutte le molecole tridimensionali, può essere rappresentata con **legami a cuneo.** Si utilizzano *cunei pieni* per rappresentare i legami che escono dal piano avvicinandosi all'osservatore e *cunei tratteggiati* per rappresentare i legami che si allontanano.

- Molecole con tre legami ed un doppietto solitario (**AX_3E**) presentano una geometria piramidale di derivazione tetraedrica, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedro che comprime gli angoli di legame, portandoli ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica. E' il caso dell'ammoniaca (NH_3). la cui molecola piramidale presenta angoli di legame di circa 107°.

- Molecole con due legami e due doppietti solitari (**AX_2E_2**) presentano una geometria angolata di derivazione tetraedrica, con le due coppie solitarie ai due vertici del tetraedro che esercitano una forte repulsione e comprimono l'angolo di legame, portandolo ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica. E' il caso dell'acqua (H_2O). la cui molecola angolata presenta un angolo di legame di 104,5°.

D) NS=5 – Geometria bipiramidale trigonale (AX_5, AX_4E, AX_3E_2, AX_2E_3)

- Molecole con cinque legami e nessun doppietto solitario (**AX_5**) risultano bipiramidali trigonali, con tre legami che si dispongono su di un piano (**legami equatoriali**) a 120° l'uno dall'altro e gli altri due legami (**legami assiali**) disposti perpendicolarmente, uno sopra e l'altro sotto al piano equatoriale, a formare due piramidi a base triangolare unite per la base. E' il caso del Pentacloruro di Fosforo (PCl_5).

E) NS=6 – Geometria ottaedrica (AX_6, AX_5E, AX_4E_2, AX_3E_3, AX_2E_4)

- Molecole con sei legami e nessun doppietto solitario (**AX_6**) risultano ottaedriche con quattro legami equatoriali distanziati di 90° e due legami equatoriali. Presenta questa geometria l'Esafluoruro di Zolfo (SF_6).

F) NS=7 – Geometria bipiramidale pentagonale (AX_7, AX_6E, AX_5E_2, AX_4E_3, AX_3E_4, AX_2E_5)

- Molecole con sette legami e nessun doppietto solitario (**AX_7**) risultano bipiramidali con cinque legami equatoriali distanziati di 72° e due legami equatoriali. Presenta questa geometria l'Eptafluoruro di Iodio (IF_7).

Naturalmente in tutte le strutture, l'eventuale presenza di doppietti solitari modifica la geometria originaria, comprimendo gli angoli dei legami residui.

Geometrie VSEPR					
	Coppie solitarie				
	0	1	2	3	4
NS=2	AX_2 lineare				
NS=3	AX_3 Trigonale planare	AX_2E_1 Angolata			
NS=4	AX_4 Tetraedrica	AX_3E_1 Piramidale trigonale	AX_2E_2 Angolata		
NS=5	AX_5 Bipiramidale trigonale	AX_4E_1 Altalena o cavalletto (Seesaw o sawhorse)	AX_3E_2 a forma di T	AX_2E_3 Lineare	
NS=6	AX_6 Ottaedrica	AX_5E_1 Piramidale quadrata	AX_4E_2 Planare quadrata	AX_3E_3 a forma di T	AX_2E_4 Lineare

7.1.4 Legame covalente polare: elettronegatività e momento di dipolo

Quando gli elettroni vengono condivisi da atomi del medesimo elemento, ciascun atomo li attrae con la medesima intensità. In questo caso gli elettroni condivisi (**elettroni di legame**) possono essere immaginati come una nuvola negativa che si dispone in maniera uniforme e simmetrica intorno ai due nuclei senza produrre alcun tipo di polarità sulla molecola. Si parla in questo caso di **legame covalente puro**.
Nella maggior parte dei casi però gli atomi che formano il legame covalente appartengono ad elementi diversi che presentano una diversa forza di attrazione sugli elettroni di legame.

Si definisce **elettronegatività** χ **(**la lettera greca "**chi**"**)** la forza con cui un atomo attira a sé gli elettroni condivisi.

L'elettronegatività è una grandezza di difficile valutazione poiché, a differenza dell'affinità elettronica e dell'energia di ionizzazione che si riferiscono ad atomi isolati, l'elettronegatività si riferisce ad atomi legati ad altri atomi.

In generale il valore dell'elettronegatività può dunque variare, per uno stesso elemento, in relazione al tipo e al numero di atomi di altri elementi impegnati nel legame.

Nonostante ciò, al fine di avere a disposizione un parametro che permetta di valutare, anche se in modo approssimato, la polarità di un legame, sono stati proposti diversi metodi di calcolo per assegnare un valore di elettronegatività ai diversi elementi.

Tra i metodi più importanti vi sono quelli proposti da *Mulliken* e da *Pauling*.

L'elettronegatività secondo Mulliken è pari alla media aritmetica dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

$$\chi = \frac{|E_{ion}.| + |E_{AE}.|}{2}$$

L'elettronegatività secondo Pauling di un elemento A viene calcolata conoscendo l'elettronegatività di un elemento B attraverso la seguente relazione

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta}$$

Pauling ammette cioè che la differenza di elettronegatività tra due elementi sia uguale alla radice quadrata di una quantità Δ, detta **energia di risonanza ionico-covalente** espressa in eV, il cui valore è dato da

$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

dove
D_{AB} = energia di legame del composto A-B
D_{AA} = energia di legame del composto A-A
D_{BB} = energia di legame del composto B-B

$\sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$ = media geometrica delle energie dei legami covalenti puri A-A e B-B, assunta come stima dell'energia di legame di un ipotetico legame covalente puro A-B
.
In altre parole, l'energia di risonanza ionico-covalente Δ misura la differenza di energia tra il legame covalente reale AB ed un ipotetico legame covalente puro AB.

Nel caso l'energia di legame sia espressa in kJ/mol o in kcal/mol è necessario applicare un coefficiente k di conversione (per trasformare in eV/particella), che vale rispettivamente 0,0103643 e 0,0433641.

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{k \cdot \Delta}$$

Per poter utilizzare la relazione di Pauling è evidentemente necessario fissare arbitrariamente l'elettron egatività di un elemento che faccia da riferimento. Pauling assunse per l'idrogeno **χ** = 2,1.

Esempio
Calcoliamo l'elettronegatività del Cloro secondo Pauling, sapendo che l'energia del legame H_2 è 436 kJ/mol, del legame Cl_2 è 242 kJ/mol e del legame HCl è 431 kJ/mol.

L'energia del legame HCl considerato come covalente puro è pari a $\sqrt{D_{Cl_2} D_{H_2}} = \sqrt{242 \cdot 436} = 324{,}826 \text{ kJ / mol}$

L'energia di risonanza ionica-covalente è pari $\Delta = D_{HCl} - \sqrt{D_{Cl_2} \cdot D_{H_2}} = 431 - 324{,}826 = 106{,}174 \text{ kJ / mol}$

La differenza di elettronegatività calcolata è pertanto $|\chi_{Cl} - \chi_H| = \sqrt{k \cdot \Delta} = \sqrt{0{,}0103643 \cdot 106{,}174} = 1{,}05$

Sapendo che l'elettronegatività dell'idrogeno è convenzionalmente 2,1 si ottiene per il Cloro
$\chi_{Cl} = \chi_H + 1{,}05 = 2{,}1 + 1{,}05 = 3{,}15$

* * * * * * * * *

La scala di Mulliken è più rigorosa della scala di Pauling essendo costruita su grandezze misurabili. Nella pratica si usa però prevalentemente la scala di Pauling in quanto per molti elementi il valore dell'affinità elettronica è di difficile determinazione.
D'altra parte le due scale forniscono valori in gran parte coincidenti, risultando legate, anche se in modo approssimato, dalla seguente relazione

$$\chi_{Mulliken} = 2{,}78 \cdot \chi_{Pauling}$$

Esempio
Calcoliamo l'elettronegatività del cloro secondo Mulliken sapendo che la sua energia di ionizzazione è pari a 1260 kJ/mol (13,1 eV/particella) e la sua affinità elettronica è pari a -349 kJ/mol (-3,6 eV/particella) e convertiamo il valore ottenuto nella scala di Pauling

$$\chi_{Mulliken} = \frac{1}{2}\left(|E.I.+|A.E.||\right) = \frac{1}{2}\left(13{,}1 + 3{,}6\right) = 8{,}35$$

trasformiamo ora il valore nella scala di Pauling

$$\chi_{Pauling} = \frac{\chi_{Mulliken}}{2{,}78} = \frac{8{,}35}{2{,}78} = 3{,}00$$

I valori di elettronegatività secondo Pauling si trovano tabulati nella tabella periodica e presentano il valore minimo in basso a sinistra (Francio = 0.7) e crescono diagonalmente fino ad assumere il valore massimo in alto a destra (Fluoro = 4).

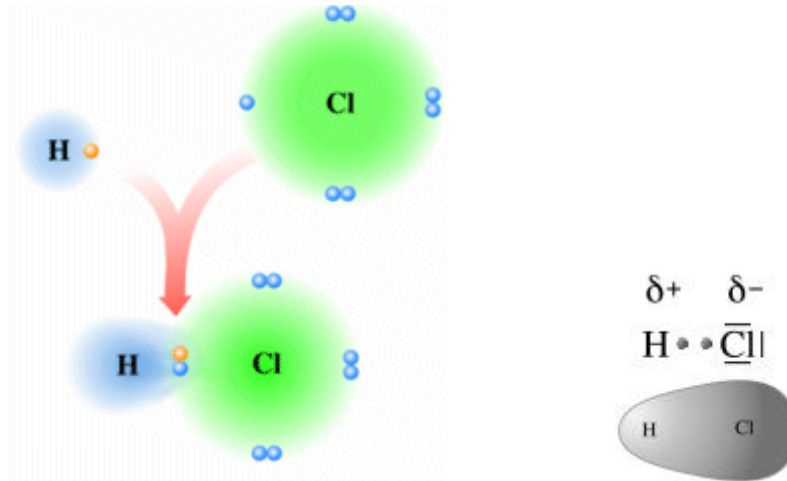
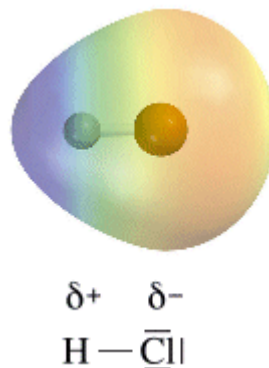
Elettronegatività (Pauling)																	
H 2.20																	**He**
Li 0.98	**Be** 1.57											**B** 2.04	**C** 2.55	**N** 3.04	**O** 3.44	**F** 3.98	**Ne**
Na 0.93	**Mg** 1.31											**Al** 1.61	**Si** 1.90	**P** 2.19	**S** 2.58	**Cl** 3.16	**Ar**
K 0.82	**Ca** 1.0	**Sc** 1.36	**Ti** 1.54	**V** 1.63	**Cr** 1.66	**Mn** 1.55	**Fe** 1.83	**Co** 1.88	**Ni** 1.91	**Cu** 1.90	**Zn** 1.65	**Ga** 1.81	**Ge** 2.01	**As** 2.18	**Se** 2.55	**Br** 2.96	**Kr** 2.9
Rb 0.82	**Sr** 0.95	**Y** 1.22	**Zr** 1.33	**Nb** 1.6	**Mo** 2.16	**Tc** 1.9	**Ru** 2.2	**Rh** 2.28	**Pd** 2.20	**Ag** 1.93	**Cd** 1.69	**In** 1.78	**Sn** 1.80	**Sb** 2.05	**Te** 2.1	**I** 2.66	**Xe** 2.6
Cs 0.79	**Ba** 0.89	**La** 1.10	**Hf** 1.3	**Ta** 1.5	**W** 2.36	**Re** 1.9	**Os** 2.2	**Ir** 2.20	**Pt** 2.28	**Au** 2.54	**Hg** 2.00	**Tl** 1.62	**Pb** 1.87	**Bi** 2.02	**Po** 2.0	**At** 2.2	**Rn**
Fr 0.7	**Ra** 0.9	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Uub**	**Uut**	**Uuq**	**Uup**	**Uuh**	**Uus**	**Uuo**

Ce 1.12	**Pr** 1.13	**Nd** 1.14	**Pm** 1.14	**Sm** 1.17	**Eu** 1.2	**Gd** 1.29	**Tb** 1.2	**Dy** 1.22	**Ho** 1.23	**Er** 1.24	**Tm** 1.25	**Yb** 1.1	**Lu** 1.27
Th 1.1	**Pa** 1.5	**U** 1.38	**Np** 1.36	**Pu** 1.28	**Am** 1.3	**Cm** 1.3	**Bk** 1.3	**Cf** 1.3	**Es** 1.3	**Fm** 1.3	**Md** 1.3	**No** 1.3	**Lr**

E' evidente che tanto maggiore sarà la differenza di elettronegatività tra due elementi impegnati in un legame, tanto maggiore sarà la polarità del legame.

Dunque, quando si forma un legame covalente tra due atomi che presentano diversa elettronegatività la nube elettronica che costituisce il legame covalente risulta spostata verso l'atomo più elettronegativo. Quest'ultimo acquista pertanto una carica parzialmente negativa (indicata con δ-), mentre l'altro una

carica parzialmente positiva (δ+). La distribuzione asimmetrica della nuvola elettronica produce dunque due poli aventi carica opposta (**dipòlo**) ed il legame viene perciò definito **covalente polare**.

E' ciò che accade, ad esempio nella molecola dell'acido Cloridrico (HCl) in cui l'Idrogeno condivide un elettrone con il Cloro. Il Cloro più elettronegativo presenta una parziale carica negativa e la molecola di HCl risulta polare

La distribuzione di carica elettrica di un dipolo può essere rappresentata tramite una **mappa (o superficie) di potenziale elettrostatico** (o densità elettronica) dove le tonalità del rosso indicano la carica negativa, quelle del blu la carica positiva, mentre il verde la neutralità.

Maggiore è la differenza di elettronegatività (Δχ) tra i due elementi e maggiore sarà la polarità del legame (le cariche parziali saranno più vicine ad una intera carica).

Quando la differenza di elettronegatività tra i due elementi supera il valore critico di 1.9, si assume che l'elemento più elettronegativo sia in grado di strappare l'elettrone all'altro elemento ed il legame viene descritto come ionico. Possiamo dunque descrivere il **legame ionico** come un caso limite del legame covalente polare per $\Delta\chi > \mathbf{1.9}$

L'intensità di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo **momento dipolare**. Si definisce **momento dipolare μ** il prodotto della carica *q* associata ad uno dei baricentri di carica (la carica dell'altro baricentro ha valore uguale e di segno opposto) per la distanza *r* tra i baricentri.

$$\mu = Q \cdot r$$

L'unità di misura del momento dipolare è il **debye** (*D*).
Un momento dipolare presenta l'intensità di 1 debye quando 2 cariche elettriche di segno opposto, aventi intensità di 10^{-10} u.e.s. (unità elettrostatiche o franklin) si trovano alla distanza di 1 Å.

$$1\ D = 10^{-10}\ \text{ues Å} = 3{,}335641 \cdot 10^{-30}\ \text{C m}$$

Per caratterizzare la polarità di un legame covalente è possibile assegnargli una certa percentuale di carattere ionico, calcolabile in funzione del suo momento dipolare.

La **percentuale di carattere ionico** si calcola come rapporto percentuale tra il momento dipolare effettivo (misurato) ed il momento dipolare di un teorico legame ionico

$$\%\text{C.I.} = \frac{\mu_{effettivo}}{\mu_{ionico}} \cdot 100$$

Il momento dipolare di un ipotetico legame completamente ionico si calcola con

$$\mu_{ionico} = Q_e \bullet r = 4{,}8 \bullet r$$

dove Q_e è la carica dell'elettrone (e = 4,8 10^{-10} u.e.s.) ed r il valore della lunghezza del legame in Å.

Ad esempio, sapendo che il momento dipolare dell'acido cloridrico è $\mu_{HCl} = 1{,}1\ D$ e la lunghezza del legame H-Cl è di 1,27 Å, si calcola

$$\%\text{C.I.} = \frac{\mu_{effettivo}}{\mu_{ionico}} \cdot 100 = \frac{1{,}1}{4{,}8 \cdot 1{,}27} \cdot 100 = 18\%$$

Sopra l'atomo di Cloro è presente una parziale carica negativa (δ-) pari al 18% dell'intera carica dell'elettrone, mentre sopra l'atomo di Idrogeno sarà presente una parziale carica positiva (δ+) della medesima intensità.

La polarità di un legame può anche essere stimata utilizzando la relazione di Pauling che correla la percentuale di carattere ionico alla differenza di elettronegatività ($\Delta\chi$).

$$\%\text{C.I.} = \left(1 - e^{-\left(\frac{\Delta\chi}{2}\right)^2}\right) \cdot 100$$

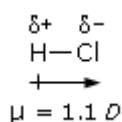
Ad esempio, sapendo che la differenza di elettronegatività tra Idrogeno e Fluoro è pari a $\Delta\chi = \chi_F - \chi_H = 4 - 2{,}2 = 1{,}8$, possiamo stimare la percentuale di carattere ionico dell'acido fluoridrico

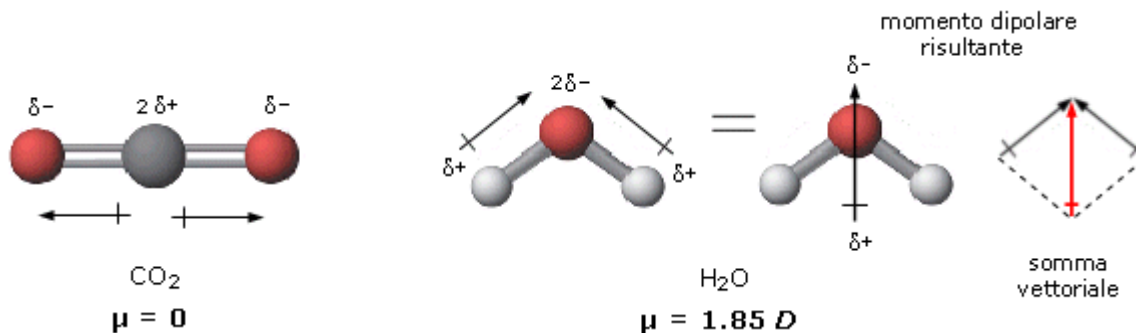
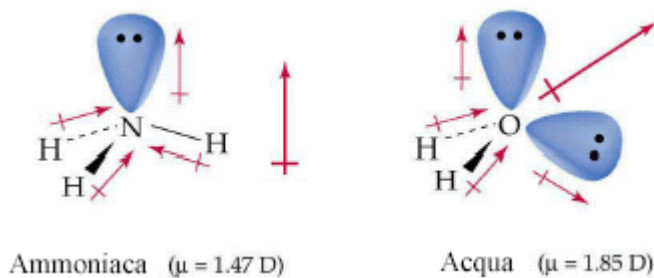
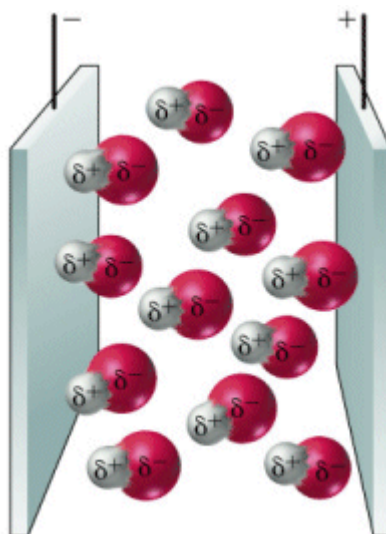
$$\%\text{C.I.}_{HF} = \left(1 - e^{-\left(\frac{1{,}8}{2}\right)^2}\right) \cdot 100 = 55{,}5\%$$

Il momento dipolare è una grandezza vettoriale, che viene rappresentata con una freccia orientata dal polo positivo al quello negativo.

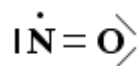
$$\overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{Cl}}$$

$$\longmapsto$$

$$\mu = 1.1\ D$$

Nelle molecole in cui sono presenti più legami il momento di dipolo dell'intera molecola risulta essere la somma vettoriale dei momenti di dipolo dei singoli legami. Se il momento di dipolo risultante è

diverso da zero allora la molecola è polare. Se il momento di dipolo risultante è uguale a zero, la molecola risulta apolare (anche se i suoi legami sono polari).
La polarità di una molecola dipende quindi non solo dalla polarità dei suoi legami, ma anche dalla sua geometria.
Così, ad esempio, se confrontiamo la polarità dell'anidride carbonica e dell'acqua, troveremo che mentre l'anidride carbonica è apolare, l'acqua è polare. L'anidride carbonica è infatti una molecola lineare ed il momento di dipolo dei suoi due legami risulta essere uguale e contrario, per cui il momento risultante è nullo.
L'acqua è invece una molecola angolata e la polarità dei suoi due legami si compone vettorialmente per dare un momento di dipolo diverso da zero. L'acqua è un dipolo.

In effetti il momento dipolare totale di una molecola è dato dalla *somma vettoriale non solo* dei momenti dipolari relativi ai legami covalenti, ma anche ai dipoli associati alle coppie solitarie presenti nella molecola.

Una molecola polare è un minuscolo dipòlo il quale è in grado di ruotare orientandosi opportunamente se posto in un campo elettrico.

Dipoli orientati in un campo elettrico

7.1.5 Molecole con elettroni spaiati e paramagnetismo

Non sempre gli atomi utilizzano tutti i loro elettroni spaiati per effettuare legami chimici. In qualche caso può accadere che in una molecola sopravvivano degli orbitali insaturi.
Un tipico esempio di tale comportamento è rappresentato dal monossido di azoto.

Tutte le sostanze che si trovano a possedere un elettrone spaiato risultano essere *paramagnetiche*, vengono cioè debolmente attratte dai poli di un magnete. Tale comportamento è dovuto proprio al debole campo magnetico associato all'elettrone, non compensato in questo caso da un elettrone con spin opposto.

7.1.6 Strutture di Lewis molecolari e carica formale

La convenzione introdotta da Lewis per rappresentare gli elettroni di valenza degli elementi viene utilizzata anche per rappresentare intere molecole. Per scrivere la struttura di Lewis di una molecola è necessario conoscere la sua formula molecolare e la connettività.
La formula molecolare e la connettività sono determinate sperimentalmente e devono essere note. La **connettività** o **costituzione** è l'ordine con cui gli atomi di una molecola sono connessi.
Ad esempio il nitrito di metile ha formula molecolare CH_3NO_2 e la sua connettività è C-O-N-O con tutti gli idrogeni legati al carbonio.
Vediamo di seguito i 6 passaggi necessari per scrivere correttamente una struttura di Lewis molecolare. Useremo il nitrito di metile CH_3NO_2.

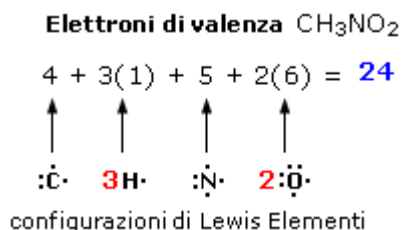
1. Determinare il **numero degli elettroni di valenza** della molecola.

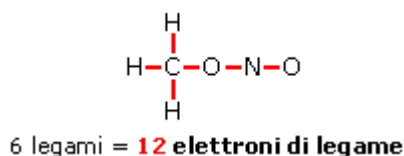
   Per una molecola neutra, il numero di elettroni di valenza è uguale alla somma degli elettroni di valenza degli atomi coinvolti (elettroni superficiali che compaiono nella struttura di Lewis dell'elemento). Si ricordi che il numero di elettroni superficiali coincide in genere con il numero d'ordine del gruppo chimico al quale l'elemento appartiene. Così l'Ossigeno (VI gruppo A) possiede 6 elettroni di valenza, l'Azoto (V gruppo A) ne possiede 5, il Carbonio 4 (IV gruppo A) e l'Idrogeno 1 elettrone di valenza (I gruppo A).
   Per una molecola elettricamente carica il numero di elettroni di valenza è uguale al numero di elettroni di valenza degli atomi, al quale va sommato il numero delle cariche negative o sottratto il numero delle cariche positive. Ad esempio l'anione solfato SO_4^{2-} possiede 32 elettroni di valenza (6 per l'atomo di Zolfo, 6 per ogni atomo di ossigeno e 2 per le due cariche negative dell'anione).

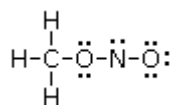
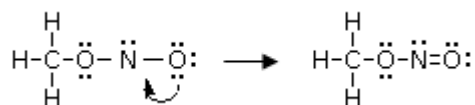
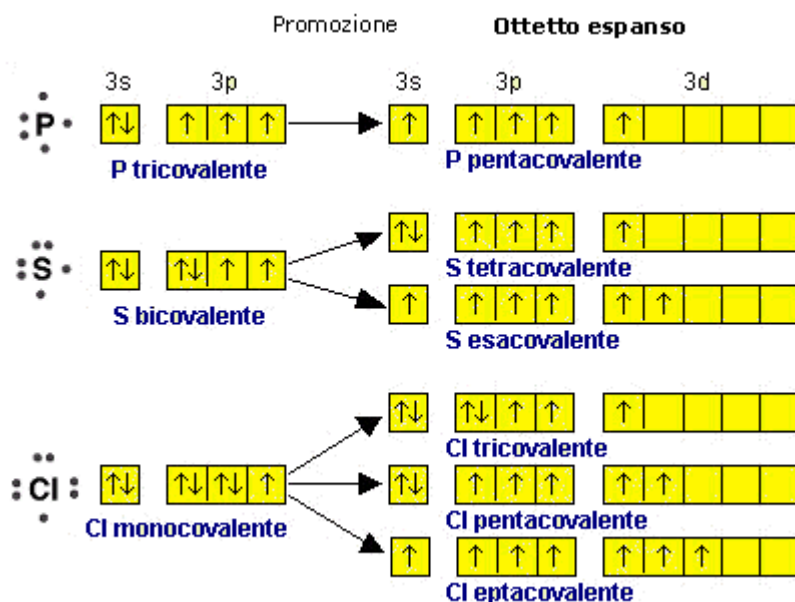
Il nitrito di metile (CH_3NO_2) presenta 24 elettroni di valenza. Ogni idrogeno contribuisce infatti con 1 elettrone di valenza, il carbonio con 4, l'azoto con 5 ed ogni atomo di ossigeno con 6 per un totale di 24 elettroni.

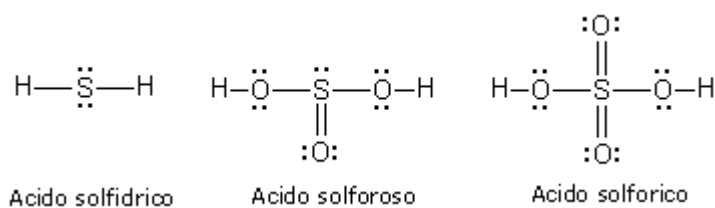
Elettroni di valenza CH_3NO_2

$4 + 3(1) + 5 + 2(6) = 24$

configurazioni di Lewis Elementi

2. **Costruire un primo schema di legame**, rispettando la connettività e collegando gli atomi con un legame covalente semplice.

6 legami = 12 **elettroni di legame**

3. **Determinare gli elettroni residui da posizionare.** Sottrarre gli elettroni di legame dagli elettroni di valenza, ottenendo in tal modo il numero di elettroni che devono ancora essere posizionati. Nel nitrito di metile CH_3NO_2, gli elettroni di legame sono 12, mentre quelli di valenza sono 24 e devono pertanto essere ancora posizionati 24 – 12 = 12 elettroni.

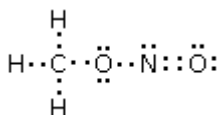
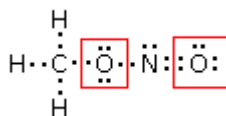
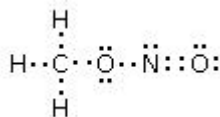
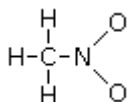
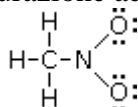
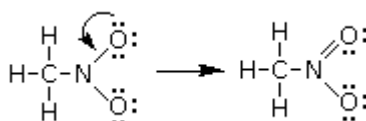
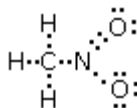
4. **Aggiungere gli elettroni residui come coppie di elettroni di non-legame** (elettroni non condivisi o coppie solitarie o *lone pairs*) in modo che il maggior numero di atomi presenti 8 elettroni (ovviamente non l'idrogeno), iniziando con gli atomi più elettronegativi.

5. **Spostare coppie solitarie per completare l'ottetto**. Se un atomo non ha l'ottetto completo, usare una coppia di elettroni solitari dell'atomo adiacente che possiede il maggior numero di doppietti non condivisi, per formare un doppio o un triplo legame. Nella struttura precedente si osserva, ad esempio, che l'azoto ha solo 6 elettroni (4 condivisi con i due atomi di Ossigeno e 2 non condivisi). Trasferiamo dunque un doppietto solitario dall'Ossigeno terminale (che ha 3 doppietti non condivisi, contro i 2 doppietti dell'ossigeno centrale), per formare un doppio legame N=O.

La regola per la quale ogni **atomo legato** deve avere non più di 8 elettroni superficiali (**regola dell'ottetto**) vale rigorosamente solo per gli elementi non metallici del secondo periodo chimico (**C N O F**) i quali, non possedendo orbitali d, non sono in grado di trasferirvi elettroni (promozione elettronica) per aumentare il numero dei loro legami. I primi elementi del secondo periodo possono avere meno di otto elettroni nel loro stato legato (4 per il Berillio e 6 per il Boro = **ottetto incompleto**). Gli elementi non metallici dei periodi superiori al secondo possono invece avere più di 8 elettroni superficiali (**ottetto espanso**) nel loro stato legato. In particolare quelli del gruppo V-A, come il **Fosforo**, possono avere 10 elettroni superficiali, mentre quelli del gruppo VI-A come lo **Zolfo** possono arrivare a 12 e quelli del gruppo VII-A, come il **Cloro** ne possono avere 14.

Ad esempio Lo Zolfo completa l'ottetto nell'acido solfidrico, mentre arriva a 10 elettroni nell'acido solforoso e a 12 elettroni nell'acido solforico

Acido solfidrico | Acido solforoso | Acido solforico

6. **Calcolare la carica formale** di ciascun atomo. La carica atomica formale viene definita come la carica che un atomo avrebbe se tutti i suoi legami venissero considerati come covalenti puri. La carica formale di ciascun atomo e' data dunque dalla differenza tra gli **elettroni di valenza dell'atomo isolato** e gli **elettroni di valenza dell'atomo legato** nella molecola. Per determinare gli elettroni di valenza dell'atomo legato (elettroni che l'atomo possiede nella molecola) è necessario assegnargli un elettrone per ogni coppia di elettroni di legame ed entrambi gli elettroni di ogni sua coppia solitaria. Si confrontano poi gli elettroni di valenza dell'atomo legato con gli elettroni di valenza dell'atomo isolato neutro. Ogni elettrone in eccesso rappresenta una carica formale negativa. Ogni elettrone in difetto una carica formale positiva.

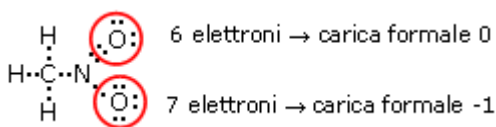
carica formale = elettroni di valenza atomo isolato – elettroni di valenza atomo legato

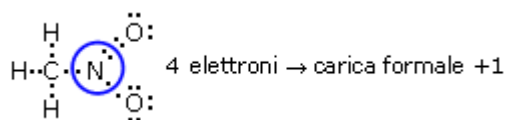
carica formale = *elettroni di valenza* – [½ *elettroni di legame* + *elettroni solitari*]

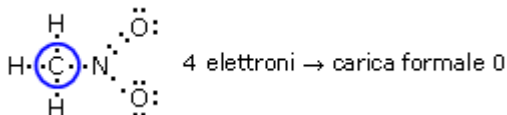
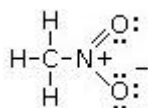
Naturalmente la somma delle cariche formali di tutti gli atomi di una molecola o ione deve essere uguale alla carica elettrica complessiva della molecola.

Per calcolare la carica formale sostituiamo i trattini che rappresentano i legami con coppie di puntini (i due elettroni condivisi) e successivamente contiamo gli elettroni intorno ai singoli atomi confrontandoli con i rispettivi elettroni di valenza degli atomi isolati

Intorno a ciascun atomo di ossigeno vi sono 6 elettroni. Poiché l'atomo di ossigeno isolato possiede 6 elettroni superficiali, i due atomi di ossigeno presentano carica formale nulla (6-6=0)

Intorno all'atomo di carbonio vi sono 4 elettroni, mentre intorno all'atomo di azoto vi sono 5 elettroni. Poiché gli atomi di carbonio e di azoto isolati possiedono rispettivamente 4 e 5 elettroni superficiali, la loro carica formale è nulla.

Esaminiamo ora il nitrometano, un composto che presenta la medesima formula molecolare del nitrito di metile CH_3NO_2, ma diversa connettività o costituzione (nitrometano e nitrito di metile sono due isomeri costituzionali). Nel nitrometano il carbonio si lega direttamente al'azoto il quale si lega ai due atomi di ossigeno. Il primo schema di legame è dunque il seguente

Abbiamo posizionato 6 legami per un totale di 12 elettroni. Gli elettroni di valenza sono sempre 24, come per il nitrito di metile (gli atomi sono gli stessi) e ci rimangono dunque altri 12 elettroni da posizionare. Assegnamo 3 doppietti solitari a ciascun atomo di ossigeno (più elettronegativo dell'azoto) in modo da raggiungere una configurazione ad 8 elettroni

In questo modo l'azoto non presenta tuttavia l'ottetto completo (ha solo 3 legami per un totale di 6 elettroni) e quindi trasferiamo un doppietto solitario di uno dei due atomi di Ossigeno per formare un doppio legame N=O

Calcoliamo ora la carica formale di ciascun atomo. Sostituiamo i trattini che rappresentano i legami con coppie di puntini (i due elettroni condivisi) e successivamente contiamo gli elettroni intorno ai singoli atomi (elettroni di valenza degli atomi legati)

L'atomo di ossigeno con il doppio legame presenta 6 elettroni, di cui 2 elettroni per i due legami e 4 per i due doppietti solitari). Avendo l'ossigeno isolato 6 elettroni di valenza la sua carica formale è nulla. L'atomo di ossigeno con il legame semplice presenta invece 7 elettroni, di cui 1 elettrone per il legame e 6 per i tre doppietti solitari. Avendo dunque un elettrone in più rispetto ai 6 elettroni di valenza di un atomo di ossigeno isolato, la sua carica formale è -1.

6 elettroni → carica formale 0

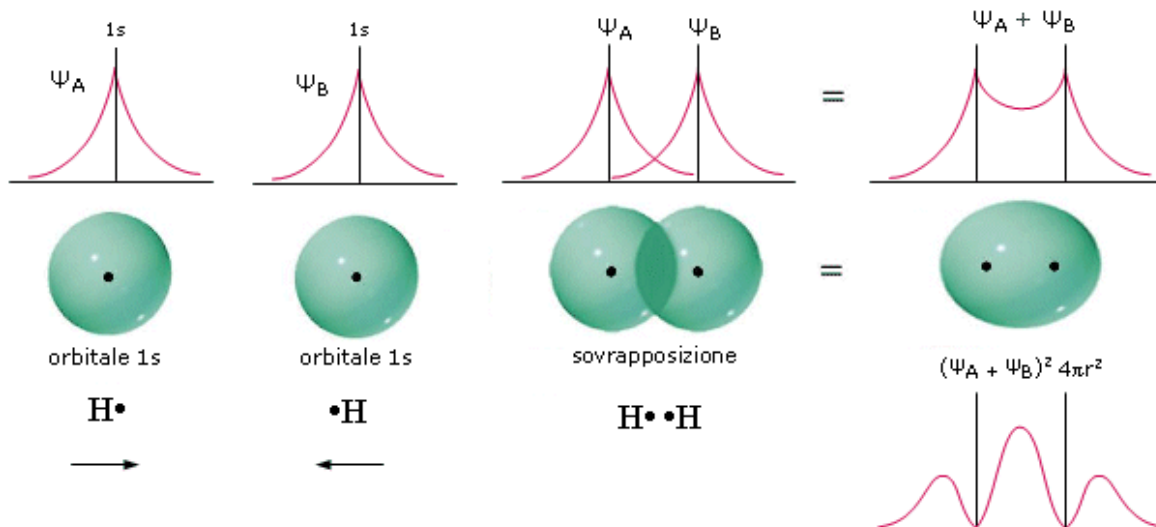
7 elettroni → carica formale -1

L’atomo di Azoto presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque un elettrone in meno rispetto ai 5 elettroni di valenza di un atomo di Azoto isolato, la sua carica formale è +1.

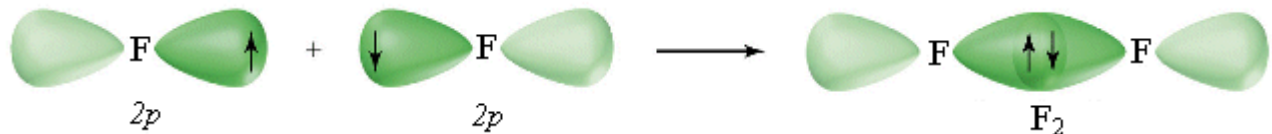
4 elettroni → carica formale +1

L’atomo di Carbonio presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque il medesimo numero di elettroni di un atomo di carbonio isolato, la sua carica formale è nulla.

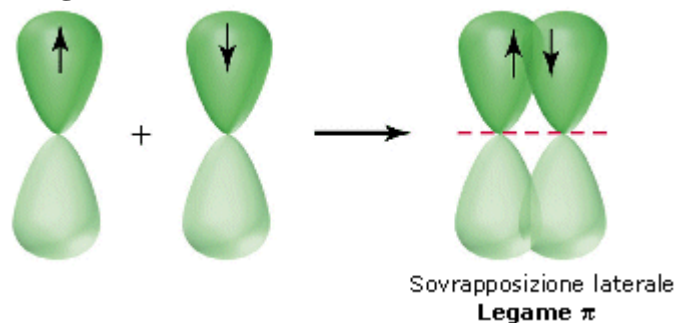
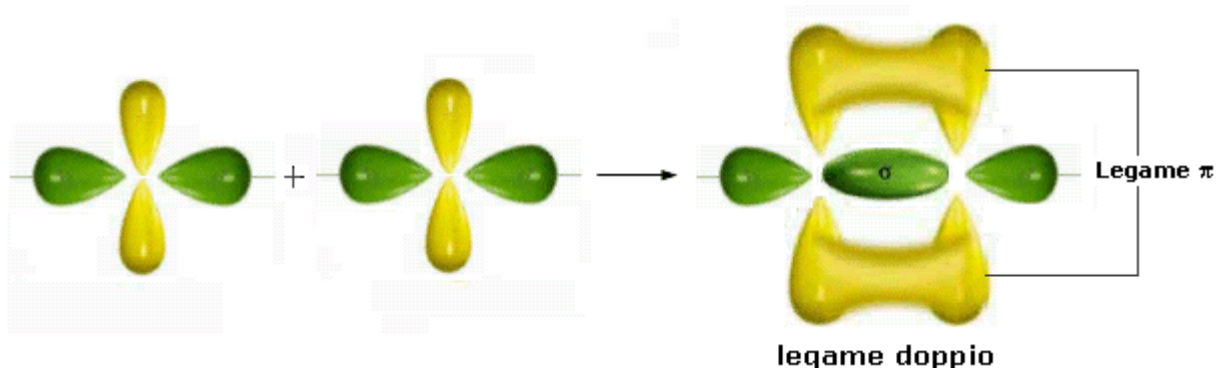
4 elettroni → carica formale 0

La formula di Lewis del nitrometano sarà pertanto

Si rammenti che una formula di Lewis non è completa se non presenta le corrette cariche formali.

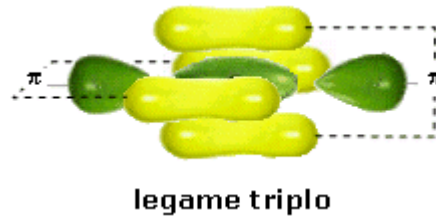
7.2 Il Legame covalente: Teoria del legame di valenza (VB)

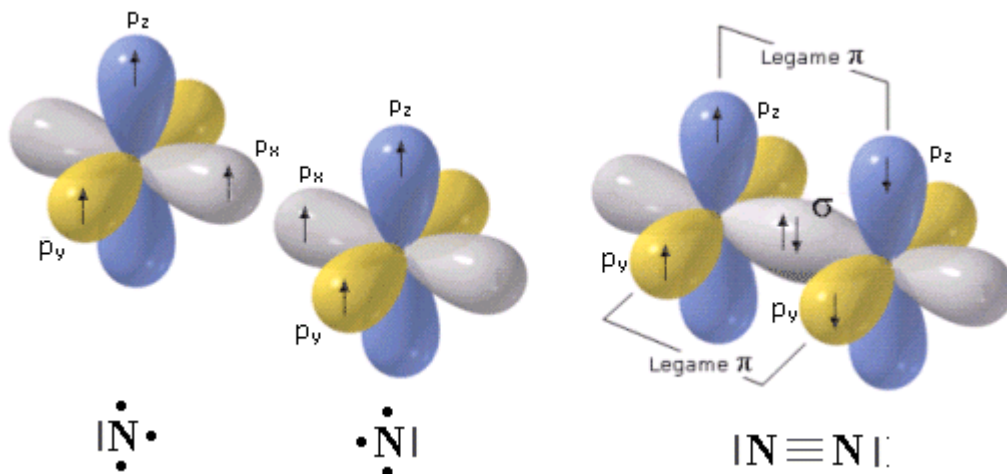
La teoria del legame di valenza (**Valence Bond Theory**) fu proposta nel 1927 da W.Heitler e F.London e successivamente ampliata e sviluppata da L.Pauling con l’introduzione dei concetti di **risonanza** (1928) e di **ibridazione orbitalica** (1930). La teoria interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale.
Il legame covalente, che nella teoria di Lewis viene visto come una condivisione da parte di due atomi di una coppia di elettroni, viene descritto come una sovrapposizione degli orbitali atomici che ospitano i due elettroni spaiati da condividere.
Le funzioni d’onda dei due orbitali si sommano (in modo analogo ai fenomeni di interferenza per le onde meccaniche) per dare una nuova funzione d’onda che descrive un nuovo orbitale.
Il nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati ed ospita i due elettroni con spin antiparallelo.

Nel caso del legame covalente semplice che tiene uniti due atomi di Idrogeno nella molecola H_2, ad esempio, abbiamo una sovrapposizione di due orbitali 1s. Se indichiamo i due atomi di Idrogeno con H_A e H_B, le due funzioni d’onda che si sommano sono $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$

La funzione di distribuzione radiale della densità elettronica (probabilità) del nuovo orbitale che si è formato mostra un massimo tra i due nuclei. Si suppone che, quando gli atomi di H si avvicinano, ciascun elettrone condiviso possa passare da un nucleo all'altro, cioè che a distanze ravvicinate i nuclei non 'distinguano' gli elettroni di legame.

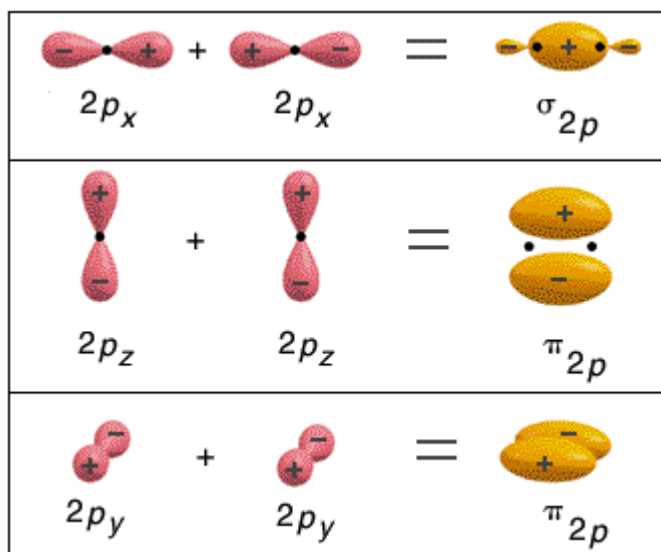
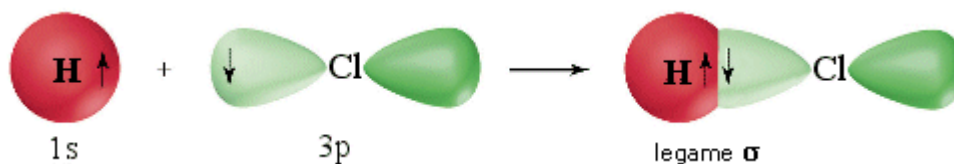
Nel formare i legami gli orbitali, se possibile, tendono a massimizzare la regione di sovrapposizione. Gli orbitali di tipo p, ad esempio, tendono a sovrapporsi lungo il loro asse maggiore. Nella molecola biatomica del Fluoro F_2, ad esempio, due orbitali 2p si sovrappongono lungo l'asse maggiore, utilizzando i lobi aventi il medesimo segno, in modo che la funzione d'onda tra i due nuclei si rinforzi, aumentando la densità elettronica.

Questo tipo di sovrapposizione genera un legame covalente particolarmente intenso, detto **legame σ**.

Nel caso di legami covalenti doppi e tripli, solo una coppia di orbitali p può generare un legame σ. Gli altri orbitali p, essendo disposti uno perpendicolarmente all'altro, sono costretti a sovrapporsi lateralmente (lungo l'asse minore). Questo tipo di legame covalente è più debole (a causa della minor sovrapposizione) ed è detto **legame π**.

Quando in una molecola si forma **un legame covalente doppio** si genera un legame σ lungo la congiungente i due nuclei ed un legame π costituito da due nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto) rispetto al legame σ. Un doppio legame è una struttura rigida e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame.

Il legame doppio è quindi più forte di un legame semplice, ma presenta tuttavia una forza inferiore a quella di due legami semplici essendo costituito da un legame σ (più forte) ed un legame π (più debole).

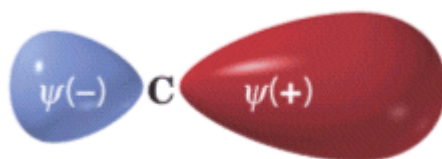
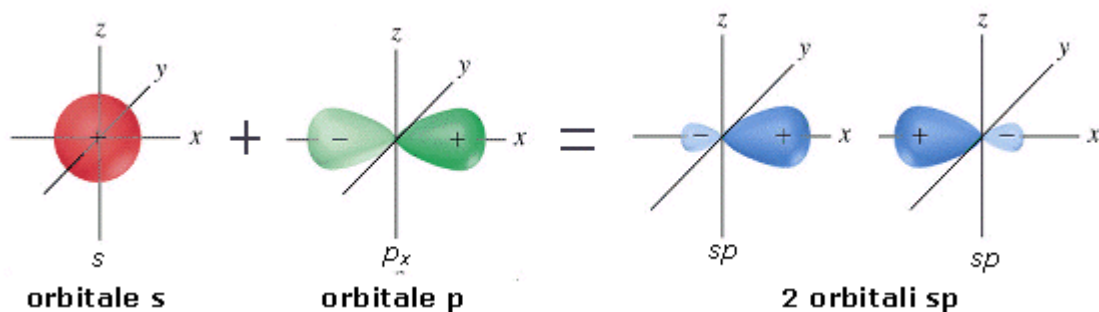
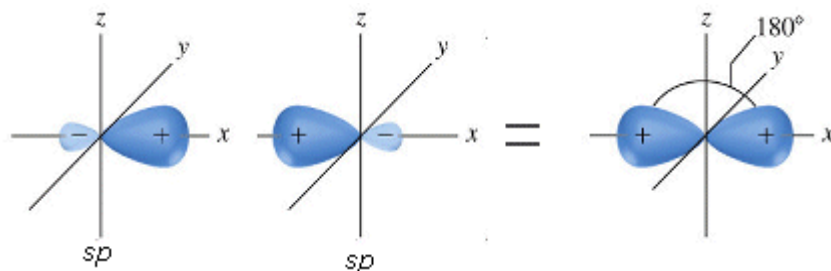
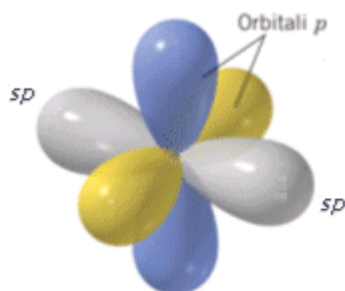
Quando in una molecola si forma un **legame covalente triplo** si genera un legame σ lungo la congiungente i due nuclei e due legami π costituiti da quattro nuvole elettroniche disposte simmetricamente ai quattro lati del legame σ (un legame sopra-sotto ed un legame davanti-dietro). Anche un triplo legame è una struttura rigida e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame.

legame triplo

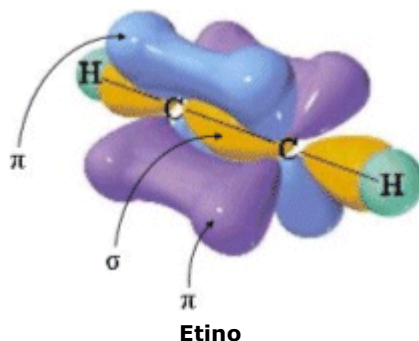
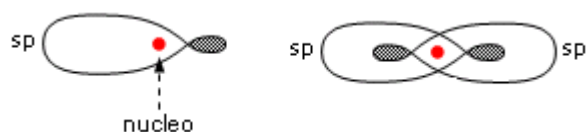
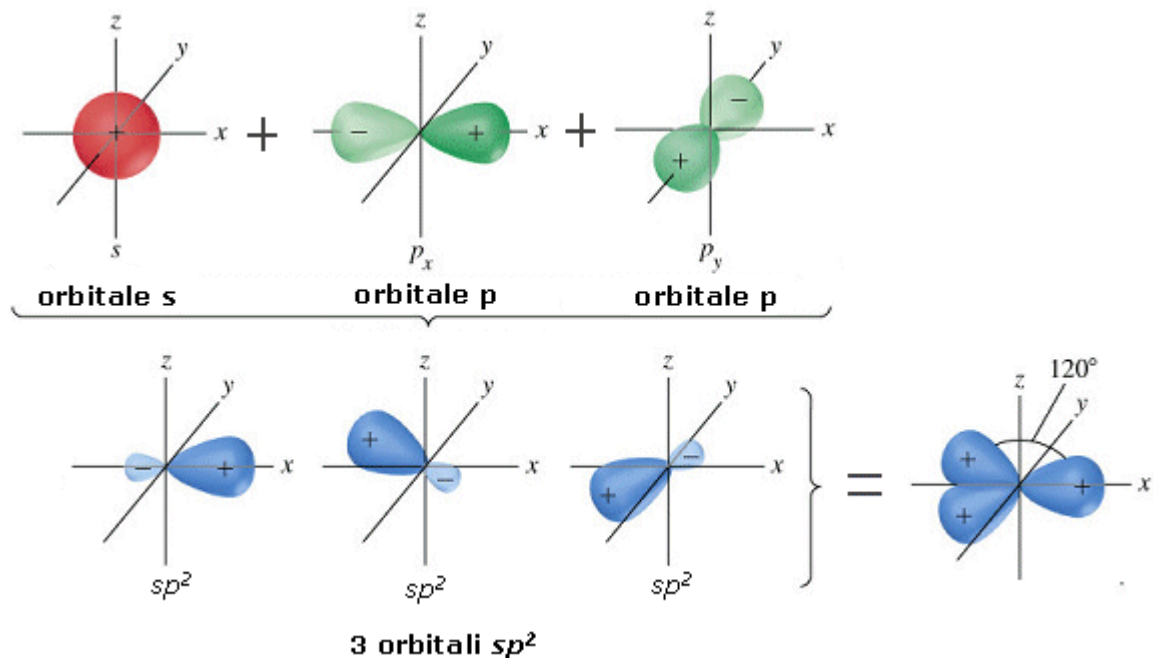
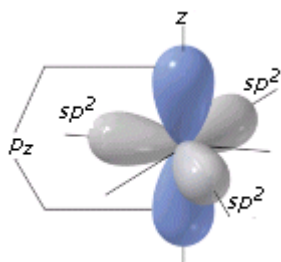
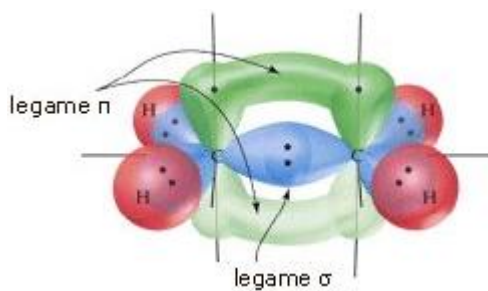
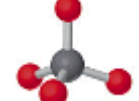
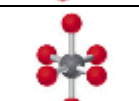
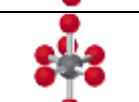
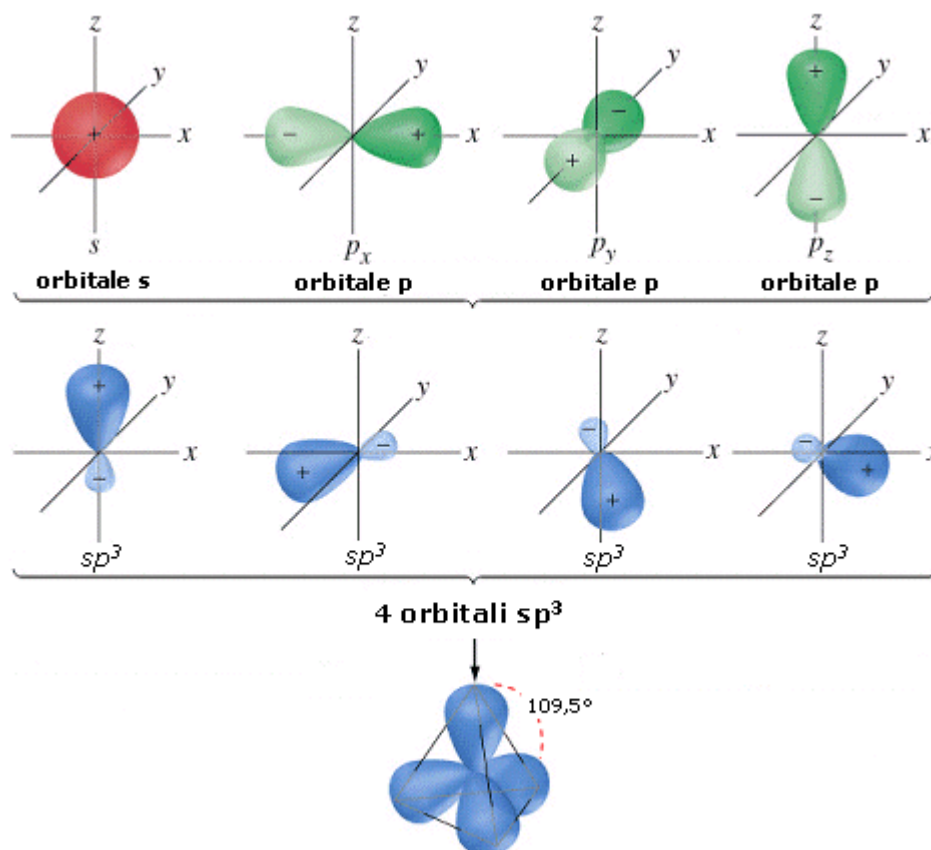
In una molecola biatomica come l'azoto (N_2), ad esempio, in cui due atomi di Azoto sovrappongono tre coppie di orbitali p formando un legame covalente triplo, gli orbitali p_x si compenetrano lungo la congiungente i due nuclei formando un legame di tipo σ, mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente dando origine a due legami π che presentano un massimo di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare.

Il legame triplo è quindi più forte di un legame semplice, ma presenta tuttavia una forza inferiore a quella di tre legami semplici essendo costituito da un legame σ (più forte) e da due legami π (più deboli).

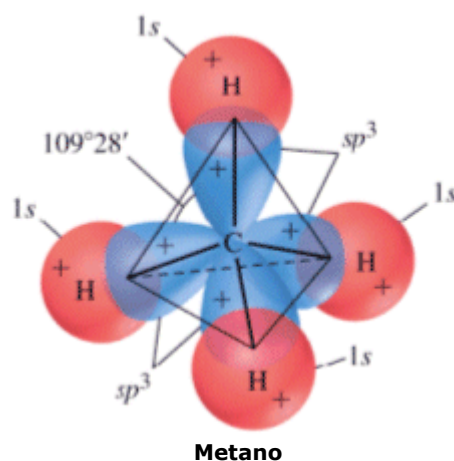
In definitiva, nel caso in cui la densità elettronica si concentri sull'asse internucleare, si parla di *legame σ,* nel caso si concentri sopra e sotto l'asse internucleare si parla di *legame* π.

I legami σ presentano una simmetria cilindrica e sono quindi invarianti per rotazione attorno all'asse di legame.
I legami π non sono cilindricamente simmetrici rispetto all'asse di legame, poiché la funzione d'onda cambia di segno per rotazione attorno all'asse.

Presentano simmetria σ anche i legami che si formano per sovrapposizione di due orbitali s, come nella molecola H_2, o per sovrapposizione di un orbitale s con un orbitale p, come nella molecola HCl.

7.2.1 Ibridazione orbitalica

Per formare legami, gli atomi possono **ricombinare** gli orbitali atomici (s,p,d) per dar luogo ad un ugual numero di orbitali atomici detti **orbitali ibridi**. Questo processo, detto **ibridazione**, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie**.**

L'ibridazione interessa orbitali superficiali (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso. Gli orbitali ibridi così formati sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, massimizzando la reciproca distanza.
Gli orbitali ibridi più importanti sono quelli che si formano dalla combinazione di un orbitale s con uno o più orbitali p. La superficie di contorno di tali orbitali ibridi è costituita da due lobi contrapposti di diversa dimensione in cui la funzione d'onda Ψ assume segno opposto. Il lobo di dimensione maggiore è quello che viene utilizzato nei legami.

La combinazione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p dà origine a due orbitali ibridi detti **orbitali *sp***

Gli orbitali sp si dispongono a 180° l'uno rispetto all'altro. Nella visione d'insieme spesso si omette di rappresentare il lobo minore di ciascun orbitale ibrido.

Gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro.

L'ibridazione sp è tipica di molecole con una geometria lineare. Presentano un'ibridazione sp l'atomo di Berillio nell'idruro di Berillio (BH_2), l'atomo di carbonio nell'anidride carbonica (CO_2) e gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente triplo (-C≡C-) come ad esempio nella molecola dell'etino HC≡CH

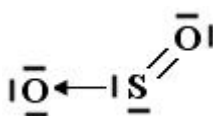
Etino

Va detto che, per semplicità, si disegnano normalmente gli ibridi con il piano nodale passante per il nucleo, mentre il nucleo si trova in una zona a densità elettronica non nulla.

La combinazione di un orbitale di tipo s e di due orbitali di tipo p dà origine a tre orbitali ibridi detti **orbitali *sp*^{2}** che si dispongono su di un piano a 120° l'uno dall'altro.

L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione.

L'ibridazione sp^2 è tipica di molecole con una geometria trigonale planare. Presentano un'ibridazione sp^2 l'atomo di Boro nel cloruro di Boro (BCl_3) e gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente doppio (>C=C<), come ad esempio nella molecola dell'etene (o etilene) $H_2C=CH_2$

Etene

La combinazione di un orbitale di tipo s e di tre orbitali di tipo p dà origine a quattro orbitali ibridi detti **orbitali *sp³*** che puntano verso i vertici di un tetraedro, disponendosi a 109,5° l'uno dall'altro.

L'ibridazione sp^3 è tipica di molecole con una geometria tetraedrica. Presenta un'ibridazione sp^3 l'atomo di Carbonio nel metano (CH_4) ed in tutti i casi in cui forma quattro legami covalenti semplici.

Metano

Sono possibili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche gli orbidali d e che corrispondono alle geometrie già studiate con la teoria VSEPR.

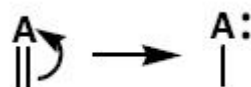
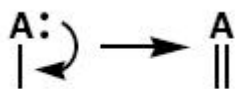
Ibridazione	Geometria	Molecola
sp	lineare	
sp^2	Trigonale planare	
sp^3	Tetraedrica	
sp^{3}d	Bipiramidale trigonale	
sp^{3}d^2	Ottaedrica	
sp^{3}d^3	Bipiramidale pentagonale	

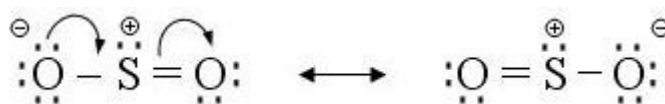
7.2.2 Risonanza o mesomeria

La risonanza è un concetto quantomeccanico introdotto da Pauling per descrivere lo stato di legame di una molecola, altrimenti non descrivibile attraverso una normale formula di struttura. Per descrivere la molecola si utilizzano pertanto più formule di struttura, dette **formule-limite** (o **strutture contribuenti** o **formule-canoniche** o **strutture di risonanza)**, aventi la medesima connettività, ma diversa disposizione degli elettroni superficiali. Le diverse strutture-limite si differenziano solo per la posizione dei legami multipli (elettroni π) e dei doppietti solitari.. La molecola reale è detta **ibrido di risonanza** ed avrà una configurazione elettronica intermedia tra quelle delle formule-limite.

Consideriamo, ad esempio, la molecola dell'anidride solforosa SO_2, alla quale avevamo già assegnato una formula di struttura del tipo

dove lo zolfo si lega ad un atomo di ossigeno con legame singolo (dativo) e ad un altro con legame doppio. Ci dobbiamo dunque attendere una molecola asimmetrica, con un legame leggermente più lungo (legame semplice) ed uno più corto (legame doppio).

In realtà le osservazioni sperimentali indicano che la molecola dell’anidride solforosa è perfettamente simmetrica ed i due legami hanno esattamente la stessa lunghezza, la quale risulta essere intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio. Poiché non è tuttavia possibile rappresentare la reale struttura dell’anidride solforosa con una unica formula si utilizzano più formule di struttura. Nel caso specifico dell’anidride solforosa ne sono sufficienti due.
Le strutture-limite vanno separate da una freccia a due punte e nessuna di esse da sola è in grado di descrivere correttamente la molecola reale. Il movimento degli elettroni per passare da una struttura all’altra viene rappresentato utilizzando frecce curve. Gli unici movimenti elettronici consentiti sono i seguenti

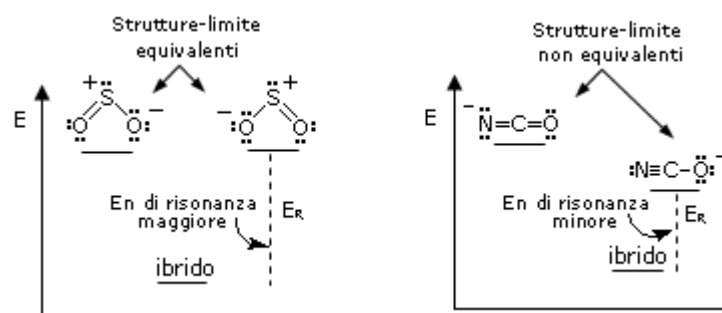
1) Da doppietto solitario a legame adiacente per formare un legame multiplo (doppio o triplo) o viceversa

2) Da legame multiplo a legame adiacente per spostare elettroni π

Come in tutte le strutture di Lewis, anche nel caso delle strutture risonanti le cariche formali vanno indicate.
Per l'anidride solforosa avremo dunque

La struttura reale dell'anidride solforosa è intermedia tra le due strutture limite o, come si suol dire, è un ibrido di risonanza.

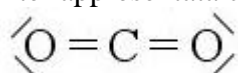
La risonanza si produce poiché l'ibrido risulta energeticamente favorito ed è quindi più stabile di ognuna delle strutture limite che ad esso contribuiscono.
Le strutture-limite possono contribuire in misura diversa all'ibrido in relazione al loro contenuto energetico.
Le strutture-limite più stabili contribuiscono maggiormente all'ibrido. Questo significa che l'ibrido assomiglierà maggiormente, sia come struttura che come contenuto energetico alla struttura-limite più stabile. In altre parole l'ibrido è una **media ponderata** delle sue strutture-limite ed il fattore di ponderazione è la stabilità di ciascuna struttura.

Viene definita **energia di risonanza** la differenza tra l'energia della molecola reale (misurata) e quella della sua struttura di risonanza più stabile (calcolata).

Un ibrido di risonanza è tanto più stabile (elevata energia di risonanza) quanto più numerose e tra loro equivalenti dal punto di vista energetico sono le sue strutture-limite.

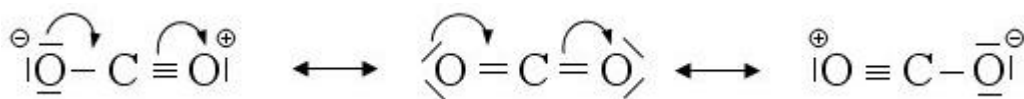
E' allora evidente che se una delle strutture-limite risulta molto più stabile di tutte le altre, l'ibrido assomiglierà a tal punto a quest'ultima da rendere la risonanza poco evidente e si potrà pertanto accettare la struttura più stabile come una buona approssimazione della reale struttura molecolare.

Nel caso dell'anidride solforosa, ad esempio, le due strutture limite sono perfettamente simmetriche ed energeticamente equivalenti, per cui il fenomeno della risonanza sarà particolarmente accentuato.

Nel caso dell'anidride carbonica troviamo invece un esempio di una struttura limite leggermente più stabile delle altre.
L'anidride carbonica viene normalmente rappresentata con la seguente formula di struttura

$$O = C = O$$

Si rileva però sperimentalmente che i due legami Carbonio-Ossigeno presentano una lunghezza intermedia tra quella di un legame doppio e quella di un legame triplo. Inoltre, sapendo che quando si forma un doppio legame C=O si liberano 175 Kcal/mol, ci si attende che la formazione di una mole di CO_2 a partire da C e O_2, liberi circa 350 Kcal. Il calore di formazione misurato sperimentalmente per l'anidride carbonica è invece di 383 Kcal/mol.

Evidentemente l'anidride carbonica risulta essere più stabile di quanto non ci si attendesse sulla base di una struttura ipotizzata del tipo O=C=O. Tale aumento di stabilità deve essere attribuito al fatto che l'anidride carbonica è in realtà un ibrido di risonanza. La differenza energetica di 33 Kcal/mol rappresenta l'energia di risonanza.

Si attribuiscono all'anidride carbonica le seguenti strutture limite

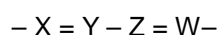
$$^{\ominus}|\underline{\overline{O}} - C \equiv O|^{\oplus} \longleftrightarrow O = C = O \longleftrightarrow {}^{\oplus}|O \equiv C - \underline{\overline{O}}|^{\ominus}$$

Le strutture non sono egualmente stabili. La struttura centrale, senza cariche formali, risulta essere più stabile e contribuisce in maggior misura all'ibrido. La struttura reale assomiglia di più ad essa di quanto non assomigli alle altre due strutture.

7.2.3 Delocalizzazione elettronica

Da un punto di vista fisico la risonanza è essenzialmente un modo per descrivere un fenomeno di **delocalizzazione** che interessa i sistemi coniugati.

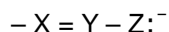
Un **sistema coniugato** è costituito da un orbitale p su di un atomo adiacente ad un legame π (legame doppio o triplo). Vi sono 4 possibili configurazioni per un sistema coniugato:

1) l'orbitale p è coinvolto anch'esso in un legame π (doppi legami coniugati)

$$– X = Y – Z = W–$$

2) L'orbitale p è vuoto (tipicamente, ma non necessariamente, l'atomo che lo porta è carico positivamente)

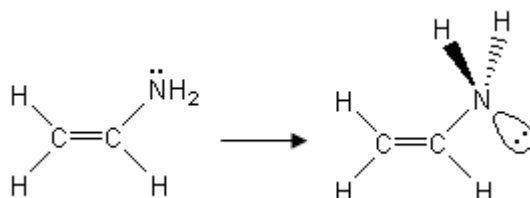
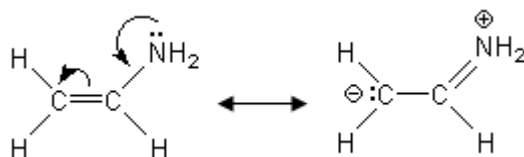
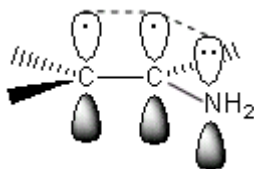
$$– X = Y – Z^+$$

3) L’orbitale p è saturo (tipicamente, ma non necessariamente, l’atomo che lo porta è carico negativamente)

$$– X = Y – Z:^-$$

4) L’orbitale p è semisaturo (radicale coniugato)

$$– X = Y – Z\cdot$$

Quando si presenta una di queste configurazioni, vi sono le condizioni affinché si produca un fenomeno di delocalizzazione elettronica (rappresentabile attraverso strutture di risonanza) tra gli atomi del sistema coniugato. I due orbitali p del doppio legame e l’orbitale p dell’atomo adiacente risultano infatti sovrapposti portando ad una delocalizzazione degli elettroni su 3 atomi (4, nel caso di doppi legami coniugati). Tutti gli atomi coinvolti nella delocalizzazione risultano ibridati sp^2 (o sp) e quindi planari, con gli orbitali p disposti perpendicolarmente al piano d’ibridazione e parallelamente l’uno rispetto all’altro. La complanarità degli atomi coinvolti, con gli orbitali p disposti parallelamente, è essenziale affinchè gli orbitali p possano sovrapporsi e dar luogo alla delocalizzazione e quindi alla risonanza.

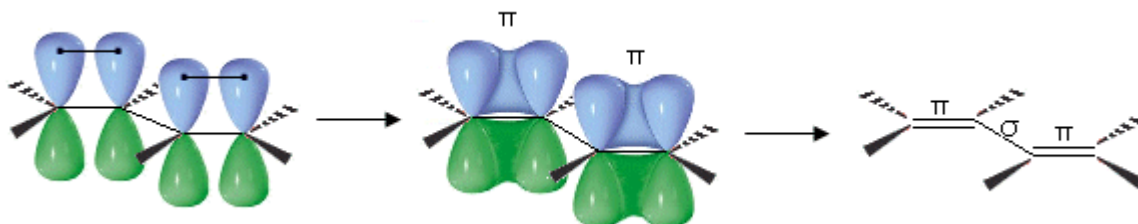
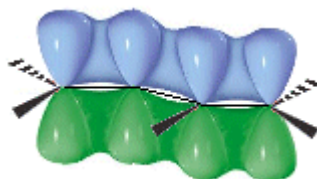
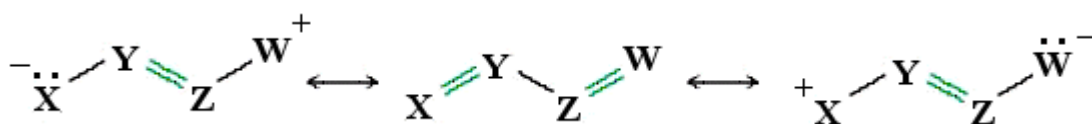
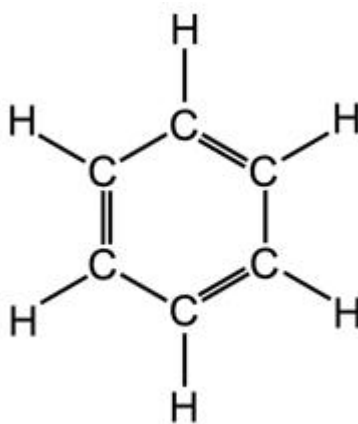
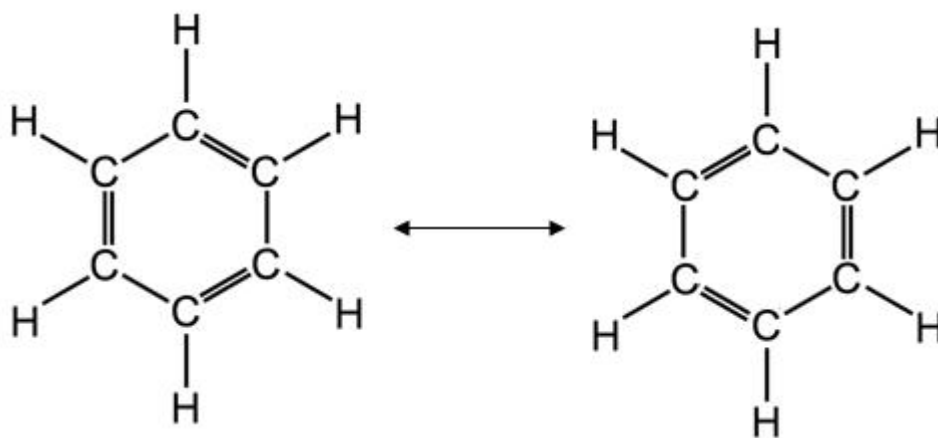
Se ad esempio analizziamo la struttura di Lewis dell’etenammina senza considerare la risonanza saremmo indotti a ritenere che l’atomo di Azoto sia ibridato sp^3 (presenta 3 legami ed un doppietto solitario)

In realtà l’etenammina è una molecola perfettamente planare, come ci suggerisce la sua seconda struttura di risonanza in cui è presente un legame doppio C=N

Anche l’Azoto è dunque ibridato sp^2 in modo che il suo orbitale p, contenente il doppietto solitario, sia parallelo agli orbitali p dei due atomi di carbonio e si possa sovrapporre ad essi.

La presenza di gruppi chimici ingombranti che impediscano il parallelismo tra gli orbitali p, inibisce il fenomeno della risonanza (*inibizione sterica della risonanza*).

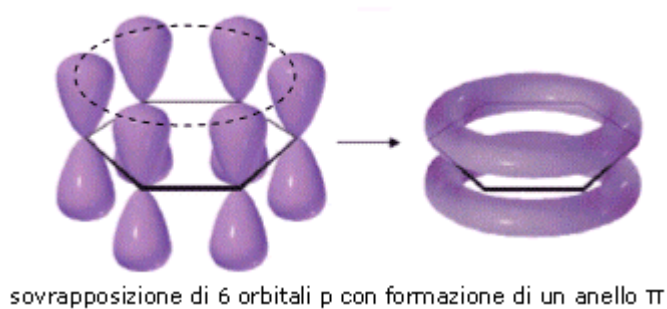
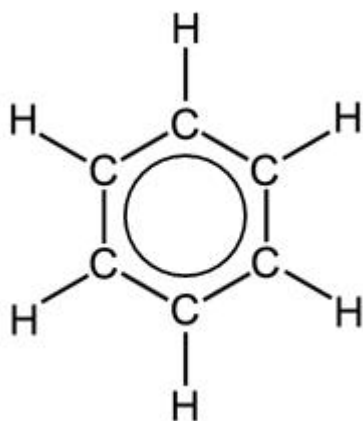
In alcuni casi tale condizione può essere graficamente rappresentata senza ricorrere alle formule limite. Ad esempio l'anidride solforosa può essere rappresentata anche così

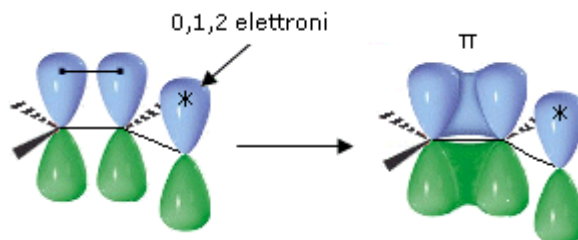
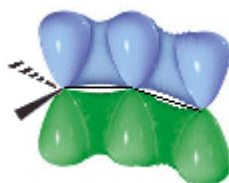
oppure

con gli elettroni π delocalizzati su tutta la molecola indicati dalla linea tratteggiata.

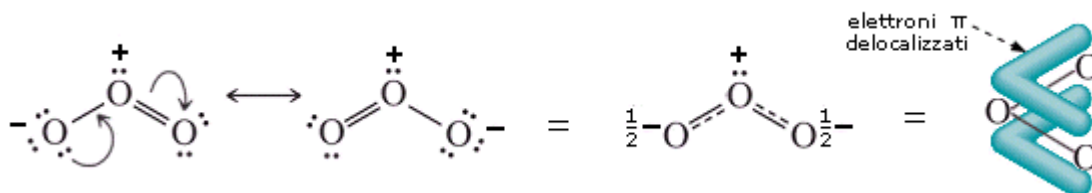
A) Sistema coniugato π- π

Nel rappresentazione tradizionale (non delocalizzata) di doppi legami coniugati (–X=Y–Z=W–) 2 doppi legami π si trovano separati da un legame semplice σ. Gli orbitali p si sovrappongono 2 a 2 ed è sufficiente un'unica formula di struttura per descrivere la molecola

In realtà il sistema coniugato presenta i 4 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni π risultano pertanto delocalizzati su 4 atomi.

Per rappresentare la delocalizzazione si utilizzano più formule di struttura, in cui il doppio legame si trova anche in posizione centrale. Il sistema coniugato π-π viene rappresentato con le seguenti tre strutture di risonanza

Un importante esempio di delocalizzazione elettronica in un sistema coniugato π-π si ha nel benzene C_6H_6. un composto organico in cui i 6 atomi di carbonio si chiudono a formare un esagono. Ciascun atomo di carbonio è ibridato sp^2 ed impegna i tre orbitali sp^2 per legarsi ad un idrogeno e ad altri due atomi di carbonio. L'orbitale p_z non ibridato viene utilizzato per formare un legame π con un carbonio adiacente. Si dovrebbe pertanto ritenere che i 6 atomi di carbonio siano uniti all'interno dell'anello da una serie di legami semplici alternati a legami doppi.

In realtà i sei legami C - C risultano essere perfettamente identici e a metà strada tra un legame semplice ed un legame doppio.
Descriviamo dunque il benzene come un ibrido di risonanza delle due seguenti strutture limite

oppure, in modo del tutto equivalente, rappresentiamo le tre coppie di elettroni π delocalizzati su tutta la molecola con un anello interno all'esagono

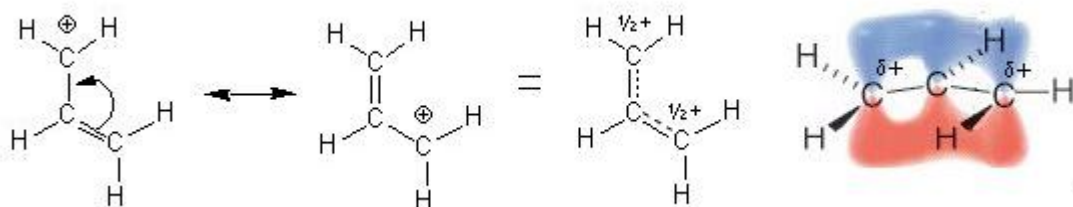
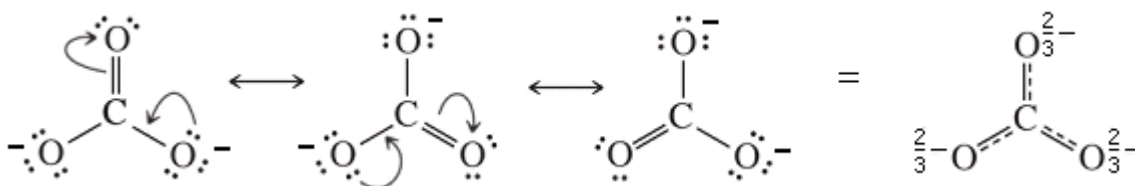
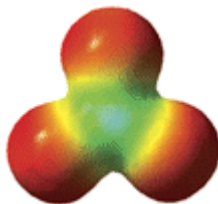
sovrapposizione di 6 orbitali p con formazione di un anello π

B) Sistema coniugato π-p

In un sistema coniugato π-p (–X=Y–Z*) l'orbitale p adiacente al doppio legame non è impegnato in alcun legame e può contenere da 0 a 2 elettroni (* = 0, 1, 2 elettroni)

Anche in questo caso il sistema coniugato presenta in realtà i 3 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni risultano pertanto delocalizzati su 3 atomi.

Il sistema coniugato π-p viene rappresentato con due strutture di risonanza

A conferma di ciò i due legami non presentano la lunghezza tipica di un legame semplice ed uno doppio, ma hanno una lunghezza intermedia.

Si veda ad esempio la molecola dell'Ozono O_3

I due legami O-O hanno una lunghezza di 128 nm, intermedia tra quella di un legame semplice O-O (149 nm) e quella di un legame doppio O=O (121 nm).

Nel caso l'orbitale p coniugato al doppio legame contenga una carica positiva o negativa, anche quest'ultima risulta delocalizzata.

Nel carbocatione allilico, ad esempio, la carica positiva è delocalizzata essendo portata per metà in C1 e per metà in C3

Nell'anione carbonato CO_3^{2-} le due cariche negative sono distribuite su tutti e tre gli atomi di ossigeno

La mappa di potenziale elettrostatico dell'anione carbonato ci conferma la distribuzione di carica.

7.2.4 Regole di risonanza

1. La posizione relativa degli atomi (connettività) in ciascuna struttura di Lewis deve rimanere la stessa. Può variare solo la posizione degli elettroni π e degli elettroni non condivisi (doppietti solitari ed eletroni spaiati o singoletti).

2. Le strutture-limite devono essere valide strutture di Lewis. L'idrogeno non può condividere più di 2 elettroni . Gli elementi del secondo periodo non possono presentare più di 8 elettroni, sommando quelli condivisi (elettroni di legame) e quelli non condivisi (doppietti solitari). Gli elementi dei periodi superiori al secondo possono superare l'ottetto (ottetto espanso). Tra questi i più comuni sono il Fosforo (10 elettroni), lo Zolfo (12 elettroni) ed il Cloro (14 elettroni)..

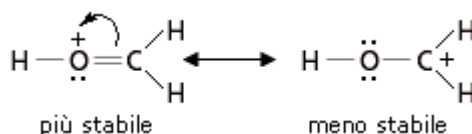
3. Ciascuna formula limite deve presentare il medesimo numero di elettroni totali, lo stesso numero di elettroni spaiati (se presenti) e la medesima carica netta.

4. La risonanza si può verificare solo quando gli atomi coinvolti giacciono sullo stesso piano (o quasi); ogni variazione nella struttura che sia di ostacolo alla complanarità dei nuclei, impedisce o limita la risonanza (inibizione sterica della risonanza). Ciò è dovuto al fatto che la risonanza è un fenomeno di delocalizzazione elettronica.

7.2.5 Criteri di stabilità delle strutture risonanti

Abbiamo visto che le strutture-limite più stabili contribuiscono maggiormente all'ibrido. In altre parole l'ibrido assomiglia di più alle sue strutture-limite più stabili. Per valutare la stabilità relativa delle diverse strutture di risonanza si applicano, in ordine di importanza, i seguenti 4 criteri

1. Sono più stabili le strutture limite che presentano il maggior numero di legami e quindi con il maggior numero di atomi che completano l'ottetto.

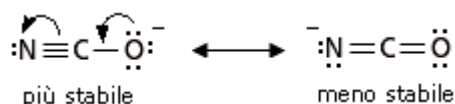
più stabile meno stabile

2. A parità di legami sono più stabili le strutture-limite con il minor numero di cariche formali.

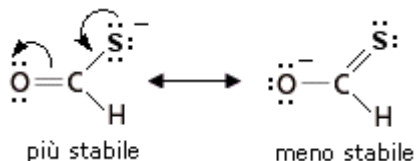
$CH_3—\ddot{O}—\ddot{N}=\ddot{O}$ ⟷ $CH_3—\overset{+}{O}=\ddot{N}—\ddot{O}:^-$

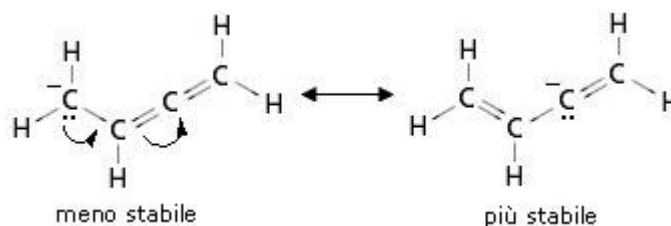
più stabile meno stabile

3. A parità di cariche formali è più stabile la struttura-limite che presenta le cariche formali sugli elementi che meglio le "sopportano". In questo caso si valutano principalmente l'elettronegatività, le dimensioni e l'ibridazione degli atomi che portano le cariche formali. Se gli atomi non presentano forti differenze nelle loro dimensioni (elementi appartenenti al medesimo periodo) si valutano le differenze di elettronegatività. Le strutture più stabili sono quelle in cui la carica negativa si trova sull'atomo più elettronegativo (o la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo). La struttura più stabile per l'anione cianato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dall'ossigeno (più elettronegativo dell'azoto).

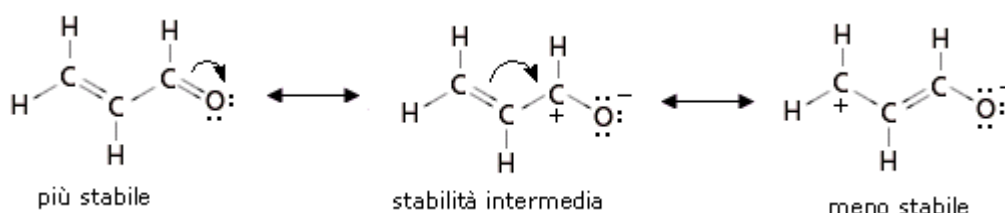
$:N\equiv C—\ddot{O}:^-$ ⟷ $^-:\ddot{N}=C=\ddot{O}$

più stabile meno stabile

La dimensione degli atomi va generalmente valutata per atomi che appartengano al medesimo gruppo chimico, aventi quindi la medesima configurazione elettronica superficiale, ma diversa dimensione (il raggio atomico aumenta scendendo lungo un gruppo). Le cariche negative sono meglio "sopportate" da atomi più grandi, che riescono in tal modo a disperderle su di un maggior volume atomico diminuendo la densità di carica. Le cariche positive sono meglio "sopportate" da atomi più piccoli, in cui gli elettroni di valenza, trovandosi più vicini al loro nucleo, risultano più saldamente legati.
La struttura più stabile per l'anione S-metantioato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dallo Zolfo che, pur essendo meno elettronegativo dell'Ossigeno, presenta dimensioni atomiche maggiori.

più stabile meno stabile

Infine le cariche negative sono meglio sopportate da atomi in cui l'ibridazione ha un maggior carattere s. Un'orbitale sp, avendo un 50 % di carattere s, tiene gli elettroni più vicini al nucleo di un orbitale sp^2 (33% di carattere s) o di un orbitale sp^3 (25% di carattere s). Nell'esempio seguente la struttura più stabile è quella di destra

meno stabile più stabile

4. Nel caso in cui due strutture presentino separazione di carica e le cariche siano localizzate sugli stessi tipi di atomi. la struttura più stabile è quella che presenta le cariche più vicine (minor separazione di carica). Nell'esempio seguente la struttura più stabile è quella di sinistra (senza

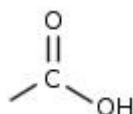
cariche formali), ma tra le rimanenti due strutture la meno stabile è quella di destra che presenta la maggior separazione di carica.

più stabile　　stabilità intermedia　　meno stabile

5. **Da evitare**. Alcune configurazioni, anche se possibili, risultano talmente instabili che il loro contributo all'ibrido di risonanza risulterebbe del tutto trascurabile. Per questo motivo è opportuno evitare di prenderle in considerazione. In particolare si evitino strutture con:

   - cariche dello stesso segno su atomi adiacenti
   - più di due cariche formali in più rispetto alla carica del composto
   - più di una carica formale su di un medesimo atomo
   - N e O con 6 elettroni (N ed O devono sempre completare l'ottetto, a differenza del C per il quale si accettano configurazioni con 6 elettroni)
   - più di due legami in meno rispetto alla struttura più stabile

7.2.6 Due esempi di risonanza: il gruppo carbossilico ed il gruppo peptidico

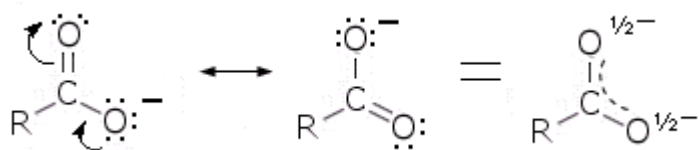
Il gruppo carbossilico

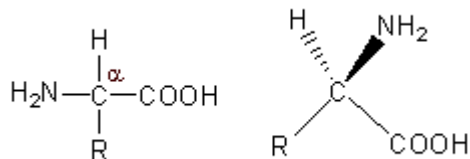
Gli alcoli sono composti caratterizzati dal gruppo funzionale **ossidrile** (-OH), mentre gli acidi carbossilici sono composti caratterizzati dal gruppo funzionale **carbossile** (-COOH)

Gli acidi carbossilici sono più acidi degli alcoli. In soluzione acquosa un acido carbossilico di dissocia in un **anione carbossilato** ($RCOO^-$) ed un idrogenione (H^+).

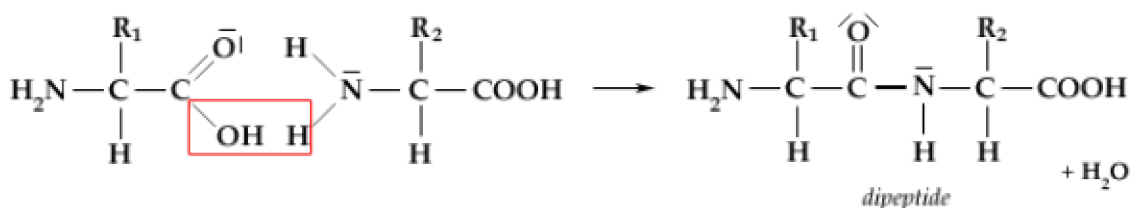
$$RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$$

La maggior acidità di un acido carbossilico rispetto ad un alcol è legata al fatto che l'anione carbossilato, che si forma dalla dissociazione ionica dell'acido, è più stabile dell'anione alcossido (RO^-), che si forma dalla dissociazione ionica di un alcol.

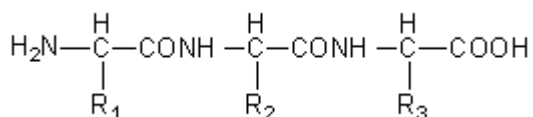
L'anione carbossilato viene stabilizzato principalmente per effetto di risonanza.

L'**effetto risonante** è dovuto alla sovrapposizione dell'orbitale p dell'Ossigeno che porta la carica negativa con il legame π del gruppo carbonilico (sistema coniugato π-p). Come conseguenza della risonanza la carica negativa è dispersa e portata equamente dai due atomi di ossigeno. Il gruppo carbossilico risulta quindi planare, con il carbonio ed i due atomi di ossigeno ibridati sp^2.

il gruppo peptidico

Gli amminoacidi che costituiscono le proteine presentano la seguente struttura generale

Un carbonio centrale tetraedrico (detto **carbonio alfa**) al quale è legato un gruppo amminico ($-NH_2$) di natura basica, un gruppo carbossilico (-COOH) di natura acida, un atomo di idrogeno ed un gruppo chimico (-R), detto **residuo aminoacidico** o **gruppo R**, diverso da amminoacido ad amminoacido.

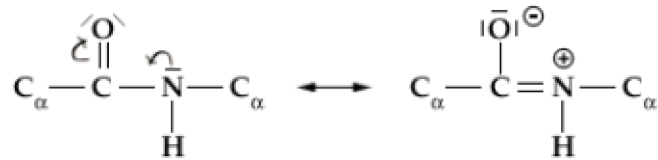
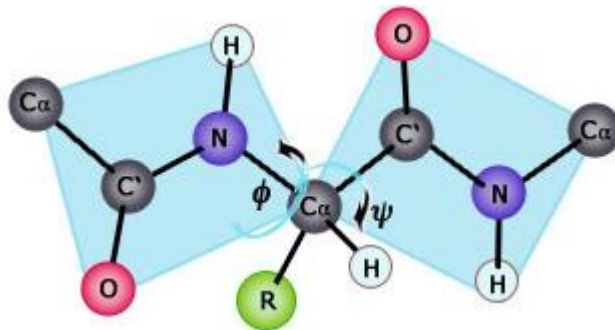
Gli amminoacidi si legano tra loro a formare le proteine tramite un legame di condensazione, facendo reagire il gruppo amminico di un amminoacido con il gruppo carbossilico di un altro, con perdita di una molecola di acqua.

Il legame che si produce è detto **legame peptidico** ed il gruppo chimico CONH è detto **gruppo peptidico**.

gruppo peptidico

In questo modo tutte le proteine si presentano costituite da un lungo filamento chimico comune, formato dalla successione di gruppi CH e CONH, dal quale sporgono i residui aminoacidici (-R), la cui successione è diversa da proteina a proteina.

I filamenti proteici non rimangono mai lineari. Rispondendo alle sollecitazioni prodotte dalle loro polarità interne si ripiegano su se stessi formando strutture a diverso grado di complessità che risultano fondamentali nel determinare la funzione proteica.

Il primo livello di ripiegamento proteico (struttura secondaria) si produce grazie alla possibilità di rotazione dei gruppi CH rispetto ai gruppi peptidici (CONH) lungo tutto il filamento.
La rotazione è invece impedita lungo il legame peptidico C-N che presenta un parziale carattere di doppio legame a causa di un fenomeno di risonanza. L'**effetto risonante** è dovuto alla sovrapposizione

dell'orbitale p dell'Azoto che porta un doppietto solitario con il legame π del gruppo carbonilico (sistema coniugato π-p).

$$C_{\alpha} - C(=O) - N(H) - C_{\alpha} \longleftrightarrow C_{\alpha} - C(O^{\ominus}) = N^{\oplus}(H) - C_{\alpha}$$

Come conseguenza della risonanza gli atomi del gruppo peptidico (CONH) giacciono tutti su di un medesimo piano. Questi piani rigidi possono ruotare rispetto al carbonio-alfa. In questo modo, ogni piano delle unità peptidiche ha due rotazioni possibili: una intorno al legame tra il carbonio-alfa e l'atomo di azoto del gruppo peptidico Cα-N (angolo di rotazione Φ, fi), l'altra intorno al legame tra l'atomo di carbonio-alfa e l'atomo di carbonio del gruppo peptidico Cα-C' (angolo di rotazione ψ, psi).

Tali rotazioni permettono al filamento proteico di avvolgersi su se stesso secondo schemi diversi, raggiungendo una struttura finale stabile.

7.3 Il legame covalente: Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO)

Come abbiamo visto la teoria del Legame di Valenza descrive il legame chimico attraverso le seguenti ipotesi:

- si considerano solo gli orbitali più esterni (orbitali di valenza)
- ogni legame si forma dalla sovrapposizione di due orbitali di valenza da parte dei due atomi i quali condividono così una coppia di elettroni (gli elettroni possono anche provenire entrambi dallo stesso atomo, nel caso del legame covalente dativo)
- a seconda del tipo di sovrapposizione si formano legami di tipo σ e legami di tipo π
- le coppie di elettroni di legame sono localizzate tra i due atomi interessati dal legame e, nei casi in cui sia necessario prevedere una delocalizzazione degli elettroni su più di due atomi, si ricorre alla risonanza
- la geometria delle molecole si può prevedere con il modello VSEPR e mediante l'introduzione degli orbitali atomici ibridi

La teoria VB si trova tuttavia in difficoltà nello spiegare le proprietà magnetiche di molte molecole semplici (O_2) e nel descrivere gli stati eccitati delle molecole e quindi nell'interpretare le proprietà spettroscopiche.

La teoria dell'orbitale molecolare è una teoria quantomeccanica del legame covalente che permette di descrivere lo stato di legame di molecole che la teoria VB non è in grado di giustificare. Ad esempio, la molecola dell'Ossigeno O_2 risulta essere paramagnetica e ciò è compatibile solo con la presenza al suo interno di elettroni spaiati che, ne' la teoria di Lewis, ne' la teoria VB è in grado di giustificare.

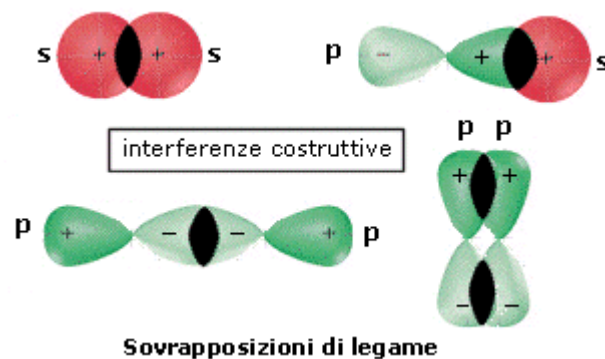
La teoria degli orbitali molecolari considera la molecola come un insieme di nuclei e di elettroni e, valutando le loro reciproche interazioni, determina le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni nella molecola in modo analogo a quello usato per individuare le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni negli atomi isolati.

Gli elettroni di una molecola vengono descritti da funzioni d'onda dette orbitali molecolari le cui superfici limite si estendono su tutta la molecola. Le superfici limite degli orbitali molecolari sono ***policentriche***, abbracciando tutti i nuclei della molecola, a differenza di quelle degli orbitali atomici (OA) che sono *monocentriche*, ovvero riferite ad un solo nucleo. In altre parole tutti gli elettroni della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei e ciascun elettrone contribuisce a tenere insieme tutta la molecola.

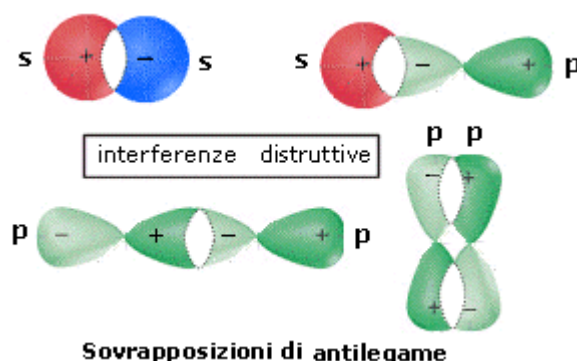
La teoria MO prevede che, quando due atomi si legano, tutti i loro orbitali atomici (AO) di valenza si combinino per dare altrettanti orbitali molecolari (MO). La molecola più semplice è quella di H_2^+, costituita da un elettrone sottoposto all'azione di due protoni posti ad una certa distanza l'uno dall'altro. In questo caso si può risolvere l'equazione di Schrödinger in modo rigoroso e trovare le funzioni orbitali e i valori delle energie. In tutti gli altri casi (sistemi a più elettroni) non è possibile risolvere l'equazione d'onda ed è pertanto necessario ricorrere a metodi approssimati che tengano conto in qualche modo delle interazioni interelettroniche.
Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come **L.C.A.O.** (Linear Combination of Atomic Orbitals), in cui le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.

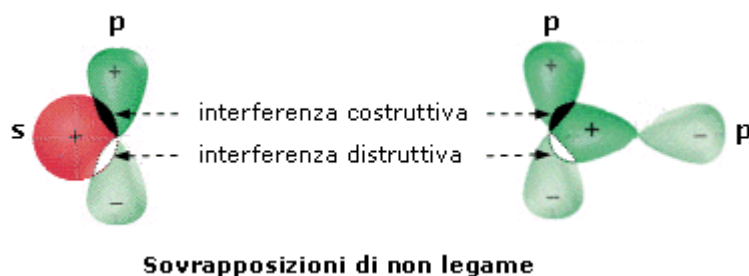
Attraverso il metodo L.C.A.O. le funzioni d'onda di due orbitali atomici si combinano per somma (inteferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva) generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari.

- L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare. E' definito **orbitale molecolare di legame Ψ_B**. Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono in fase (medesimo segno della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza costruttiva.
-

Sovrapposizioni di legame

- L'orbitale molecolare che si genera dalla sottrazione ha un'energia superiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo). E' definito **orbitale molecolare di antilegame Ψ^*** in quanto, se contiene elettroni, è in grado di annullare gli effetti leganti di un orbitale di legame (contenente elettroni). La sua funzione d'onda è contrassegnata con un asterisco (*). Per dare un orbitale molecolare di antilegame gli

orbitali atomici si sovrappongono con fase opposta (segno opposto della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza distruttiva.

Sovrapposizioni di antilegame

- In alcuni casi si possono generare orbitali molecolari che presentano la medesima energia degli orbitali atomici degli atomi slegati. Non avendo alcun effetto sullo stato di legame della molecola, vengono definiti **orbitali molecolari di non legame Ψ_{NB}** (**NB** = Not Bonding). La presenza di elettroni in orbitali molecolari di non legame non altera l'ordine di legame. Per dare un orbitale molecolare di non-legame gli orbitali atomici si sovrappongono con simmetria diversa rispetto all'asse di legame in modo che l'aumento di densità elettronica dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno eguale viene esattamente annullata dall'interferenza distruttiva dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno opposto.

Sovrapposizioni di non legame

Come avviene negli orbitali atomici, anche negli orbitali molecolari la probabilità di trovare gli elettroni è data dal quadrato della funzione d'onda Ψ^2. Se, ad esempio. combiniamo due orbitali atomici con funzioni d'onda ψ_A e ψ_B, otterremo

orbitale molecolare di legame

$$\Psi = \psi_A + \psi_B$$
$$\Psi^2 = (\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B$$

orbitale molecolare di antilegame

$$\Psi^* = \psi_A - \psi_B$$
$$(\Psi^*)^2 = (\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B$$

Come si può osservare, la probabilità di trovare l'elettrone in un orbitale molecolare differisce dalla semplice somma delle probabilità di trovare l'elettrone nei due orbitali atomici ($\psi_A^2 + \psi_B^2$) per il termine **$2\psi_A\psi_B$**. Tale termine, detto **integrale di sovrapposizione**, è positivo per gli orbitali molecolari di legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore rispetto agli orbitali atomici separati). è negativo per gli orbitali molecolari di antilegame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è minore rispetto agli orbitali atomici separati) ed è nullo per gli orbitali molecolari di non legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è uguale a quella degli orbitali atomici separati).

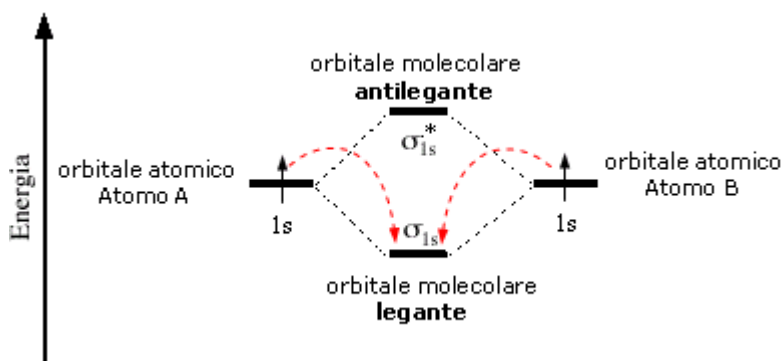
In generale se si combinano n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari, metà di legame e metà di antilegame. Quando, dalla combinazione degli orbitali atomici, si genera un numero dispari (2n+1) di orbitali molecolari, allora n sono orbitali di legame, n sono orbitali di antilegame e 1 è un orbitale di non legame.
L'energia degli orbitali molecolari è correlata al numero di **nodi** presenti. L'orbitale di legame a più bassa energia non presenta nodi. Maggiore è il numero dei nodi, maggiore è l'energia dell'orbitale molecolare.

Affinché due o più orbitali atomici si possano combinare linearmente fra loro per formare orbitali molecolari devono essere soddisfatti i seguenti criteri:

1. Si possono combinare solo orbitali che possiedono energie non troppo diverse tra loro.

2. Le superfici di inviluppo degli orbitali atomici devono sovrapporsi il più possibile. Se due orbitali atomici hanno un'estensione limitata ed alla distanza di legame danno una sovrapposizione trascurabile (orbitali più interni) non possono formare orbitali molecolari. In altre parole, anche per la teoria MO vale la regola generale che ai legami contribuiscono essenzialmente gli orbitali più esterni (elettroni di valenza)

3. Si possono combinare solo gli orbitali che presentano la stessa simmetria rispetto all'asse internucleare. Tipicamente una sovrapposizione asimmetrica degli orbitali genera orbitali di non legame

Una volta costruiti tutti gli orbitali molecolari, questi vengono diagrammati insieme agli orbitali atomici genitori per visualizzare l'ordine crescente dell'energia che compete loro ed infine riempiti con tutti gli elettroni degli orbitali atomici che li hanno generati, seguendo le normali **regole di aufbau**.

Il legame di una molecola è tanto più forte quanto maggiore è il numero di elettroni negli orbitali di legame rispetto al numero di elettroni negli orbitali di antilegame.

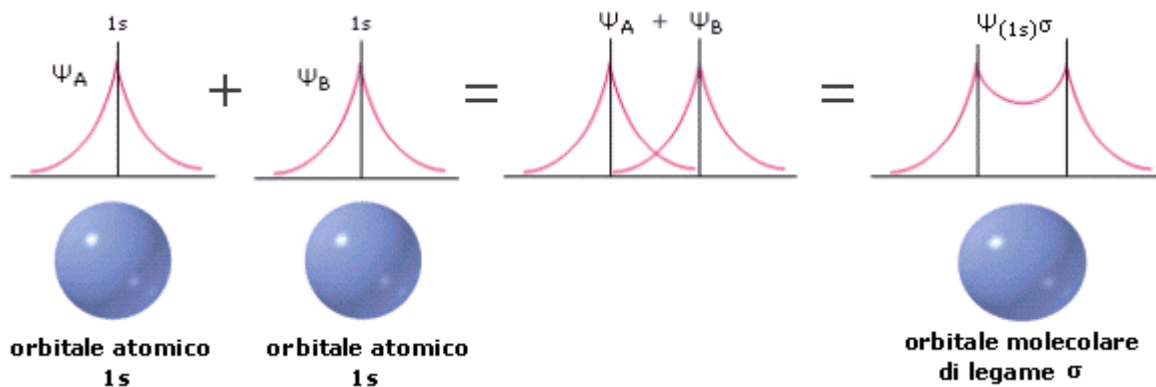
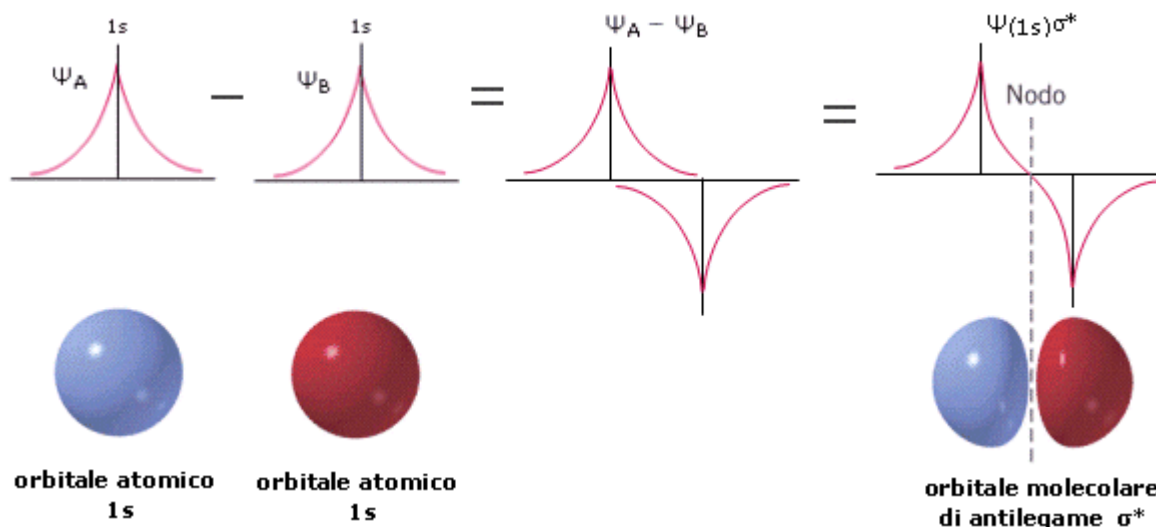
In generale si formerà un legame, e quindi una molecola, quando il numero di elettroni negli OM di legame (n_e) supera il numero di elettroni negli OM di antilegame (n_e*).

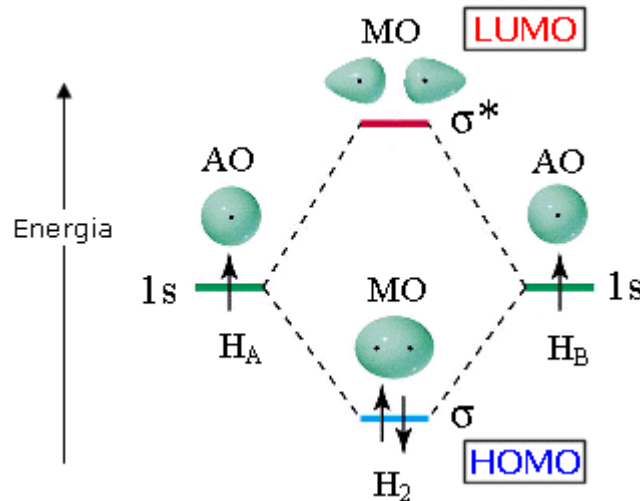
Si definisce ***ordine di legame*** la metà della differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame (gli elettroni negli eventuali orbitali molecolari di non legame non contribuiscono).

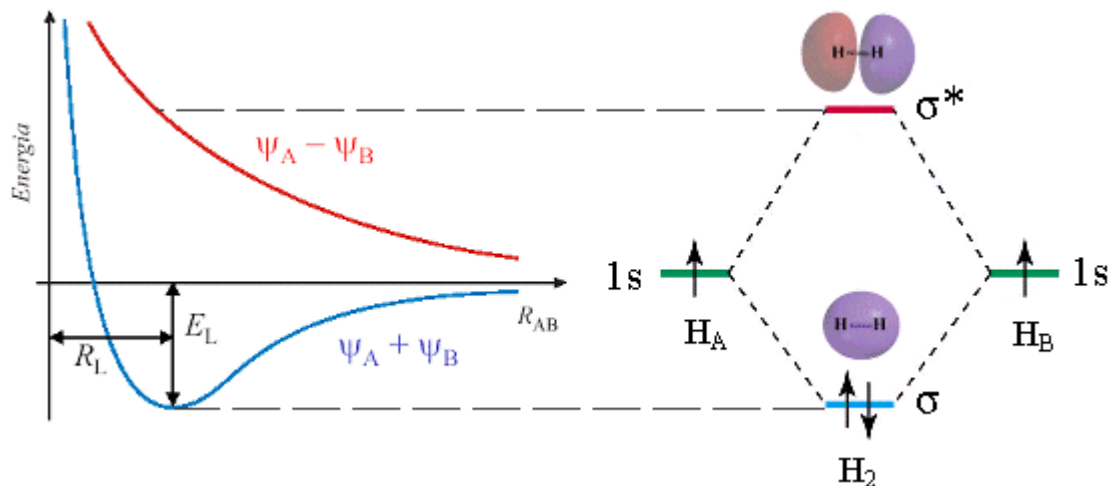
$$\mathbf{OL} = (n_e - n_e^*)/2$$

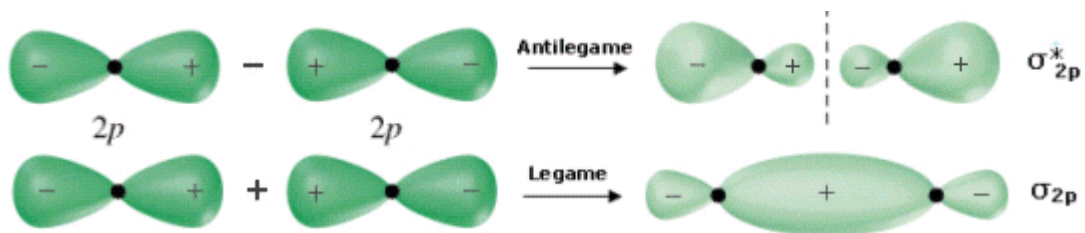
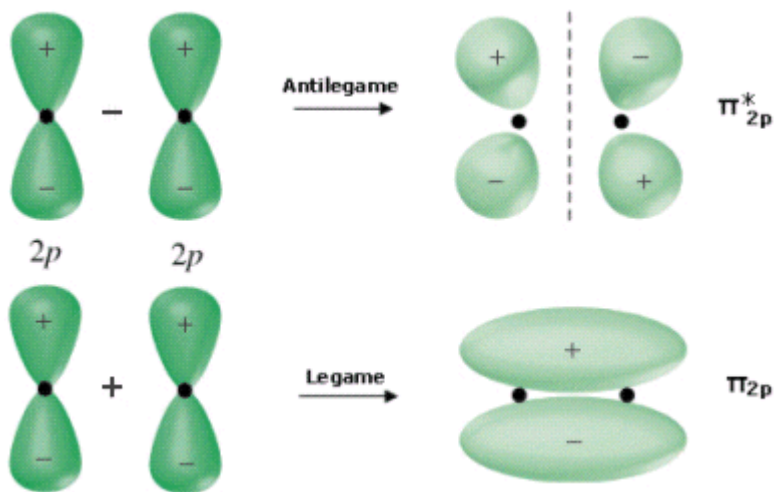
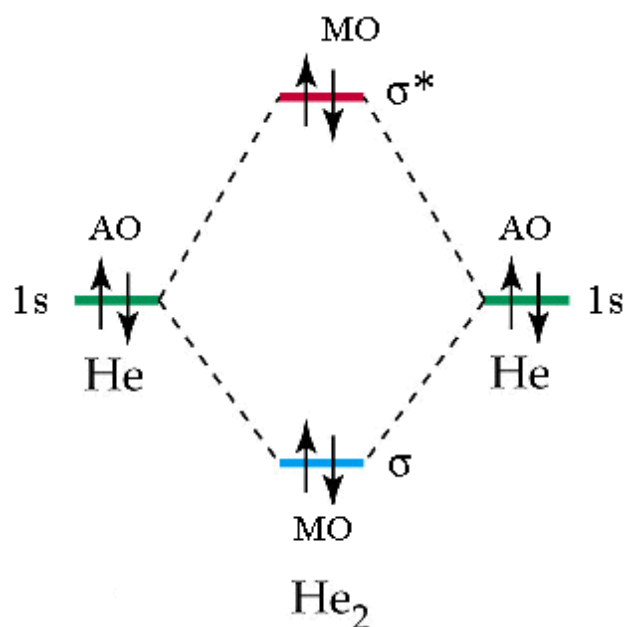
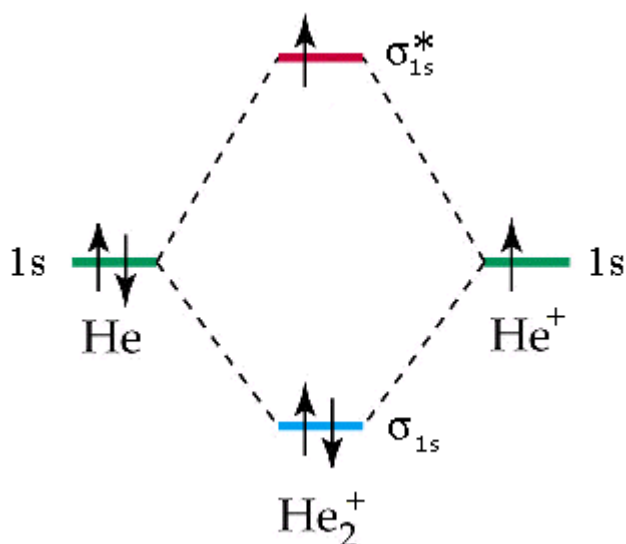
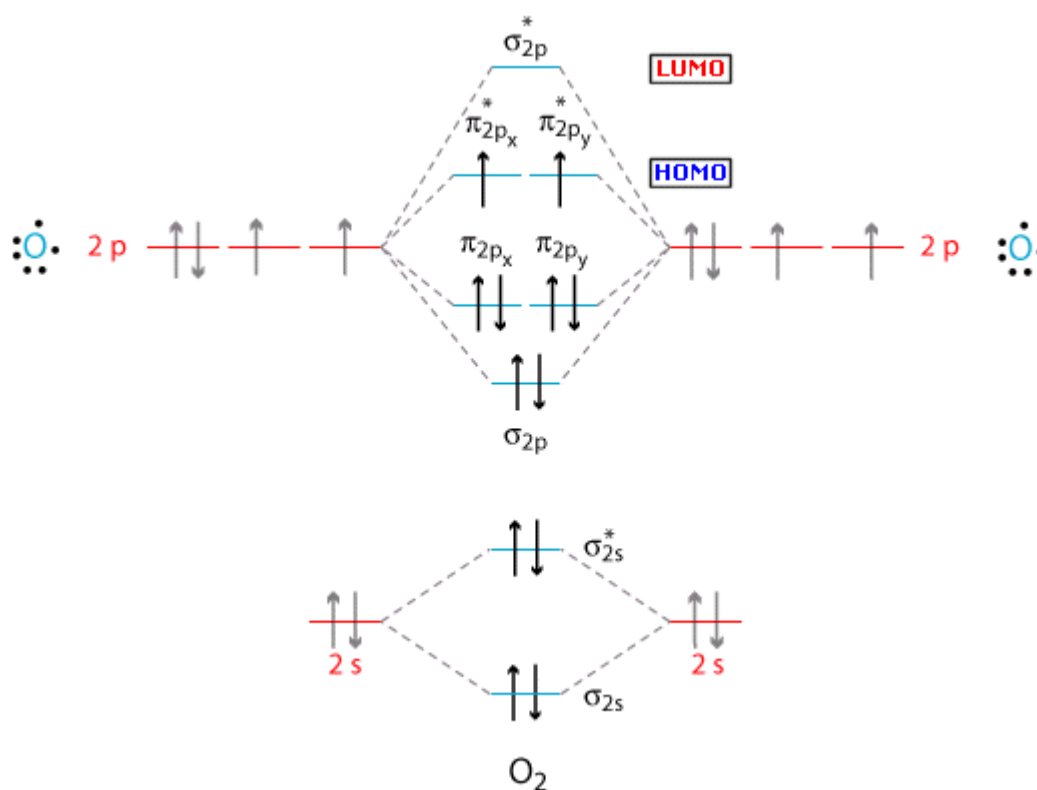
Quanto più elevato è l'ordine di legame, tanto minore è la distanza internucleare e tanto maggiore è l'energia di legame.

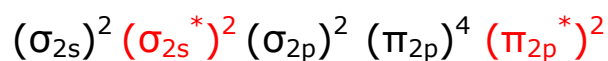
Vediamo ad esempio il metodo MO applicato alla molecola biatomica dell'Idrogeno H_2.
Se indichiamo i due atomi di Idrogeno che si legano con H_A e H_B, le due funzioni d'onda che si sommano e si sottraggono per dare i due orbitali molecolari sono $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$.

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame $\Psi\sigma_{1s}$. In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) aumenta nella regione tra i due nuclei. L'aumentata densità elettronica internucleare (maggior probabilità di trovare l'elettrone) scherma le cariche positive nucleari e genera una forza attrattiva sui due nuclei che li tiene legati (OM di legame).

Poi sottraiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di antilegame $\Psi\sigma^*_{1s}$, la quale presenta un piano nodale passante tra i due nuclei atomici. In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei. La diminuita densità elettronica internucleare (minor probabilità di trovare l'elettrone) non è in grado di schermare le cariche positive nucleari e di generare una forza attrattiva sui due nuclei (OM di antilegame).

Gli orbitali atomici di partenza ed i due orbitali molecolari ottenuti vengono riportati in un diagramma in funzione del loro contenuto energetico. Come abbiamo già detto l'orbitale molecolare di legame è più stabile degli orbitali atomici di partenza, mentre quello di antilegame è meno stabile. i due elettroni inizialmente presenti negli orbitali atomici di partenza si sistemano dunque nell'orbitale molecolare a

più bassa energia (Principio di minima energia) con spin antiparallelo (principio di Pauli) che risulta essere l'orbitale di legame. Il diagramma suggerisce che l'energia della molecola è minore rispetto a quella associata ai due atomi isolati risultando pertanto un sistema più stabile.

L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital). Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital). HOMO e LUMO sono definiti **orbitali molecolari di frontiera**.

L'andamento dell'energia potenziale per i due orbitali molecolari della molecola dell'Idrogeno in funzione della distanza interatomica è la seguente

Elettroni in orbitali di legame $n_e = 2$
Elettroni in orbitali di antilegame $n_e^* = 0$
Ordine di legame = $(n_e - n_e^*)/2 = (2 – 0) / 2 = 1$.
La molecola biatomica dell'idrogeno è tenuta insieme da un legame covalente semplice.

Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando orbitali molecolari σ e σ*

oppure lateralmente, generando orbitali π e π*.

La teoria MO può spiegare perché certi composti non si formano. Se andiamo. ad esempio a diagrammare i livelli energetici della ipotetica molecola di He_2, troviamo che i due elettroni nell'orbitale antilegante annullano l'effetto dei due elettroni nell'orbitale legante. L'ordine di legame è (2 – 2)/2 = 0 (nessun legame).

Mentre esiste lo ione He_2^+ con un ordine di legame pari a (2 – 1)/2 = 0,5

La teoria MO può spiegare le proprietà paramagnetiche della molecola dell'Ossigeno. Se andiamo a diagrammare i livelli energetici della molecola di O_2, troviamo che negli orbitali antileganti a più alta energia vi sono due elettroni spaiati (regola di Hund) che giustificano il fenomeno del *paramagnetismo* osservato sperimentalmente e non interpretabile con la teoria VB. Le molecole paramagnetiche manifestano un momento magnetico intrinseco, ma a causa dell'agitazione termica il momento magnetico medio è nullo, tuttavia sotto l'azione di un campo magnetico esterno si verifica un fenomeno di parziale orientazione delle molecole con la comparsa di un momento magnetico risultante concorde al campo esterno (paramagnetismo).

La configurazione della molecola dell’ossigeno è

$$(\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^{\ *})^2\ (\sigma_{2p})^2\ \ (\pi_{2p})^4\ \ (\pi_{2p}^{\ *})^2$$

ed il suo ordine di legame è OL = ½ (2 - **2** + 2 + 4 – **2**) = **2** = Legame doppio

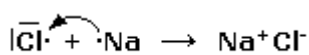
	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2px}	—	—	—	—	—	σ^*_{2px} —	—	↑↓
$\pi^*_{2py,z}$	— —	— —	— —	— —	— —	$\pi^*_{2py,z}$ ↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2px}	—	—	—	—	↑↓	$\pi_{2py,z}$ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\pi_{2py,z}$	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	σ_{2px} ↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{2s}	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ^*_{2s} ↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s} ↑↓	↑↓	↑↓
Elettroni: legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	2	0	2	4	6	4	2	0
Legame:	Singolo	Nessuno	Simgolo	Doppio	Triplo	Doppio	Singolo	Nessuno
Distanza (Å)	2.67		1.59	1.24	1.10	1.21	1.42	

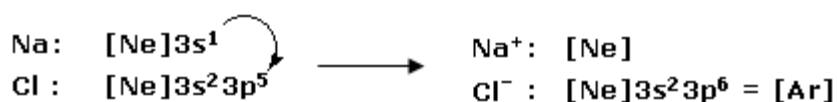
7.4 Legame ionico

Il ***legame ionico*** è il legame che si realizza quando un atomo a bassa energia di ionizzazione si combina con un atomo ad elevata affinità elettronica. È il tipo più semplice di legame chimico ed è interpretabile in base alle leggi classiche dell'elettrostatica. Si assume un completo trasferimento di elettroni dall'atomo a bassa energia di ionizzazione all'atomo ad alta affinità elettronica. Il legame si produce come conseguenza dell'attrazione elettrostatica che si manifesta tra i due ioni di carica opposta che si formano.

Un esempio classico di legame ionico si ha nella formazione del Cloruro di Sodio a partire dal Sodio e dal Cloro elementari.

Nella reazione tra Sodio e Cloro, il Sodio metallico (configurazione superficiale $3s^1$) cede al Cloro (configurazione superficiale $3s^2$3p5) il suo elettrone con formazione del Cloruro di Sodio, un composto ionico in cui gli ioni Na^+ e gli ioni Cl^- risultano uniti tramite legame ionico.

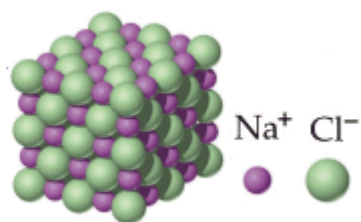
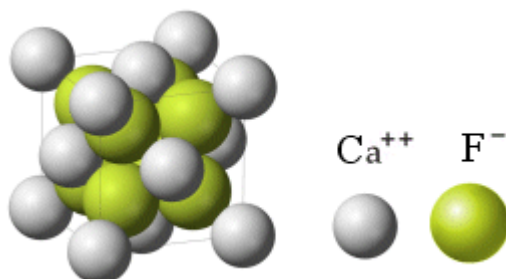
$$|\overline{\underline{Cl}}\cdot + \cdot Na \longrightarrow Na^+Cl^-$$

Il Sodio raggiunge in questo modo la configurazione stabile del gas nobile che lo precede (Elio), mentre il Cloro quella del gas nobile che lo segue (Argon).

$$\begin{matrix} Na: & [Ne]3s^1 \\ Cl: & [Ne]3s^2 3p^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Na^+: & [Ne] \\ Cl^-: & [Ne]3s^2 3p^6 = [Ar] \end{matrix}$$

Ricordiamo tuttavia che non esiste una singola molecola di Cloruro di Sodio, come abitualmente e convenzionalmente si scrive. L'attrazione tra cariche di segno opposto, come sono cationi ed anioni, non si sviluppa infatti solo in un'unica direzione, ma agisce uniformemente in tutte le direzioni con simmetria sferica producendo aggregati ionici macroscopici strutturati in cui anioni e cationi si alternano in un **reticolo** ordinato. Per questo motivo il legame ionico, a differenza del legame covalente, **non è direzionale**.

Il numero di anioni che circonda un catione all'interno del reticolo cristallino è detto **numero di coordinazione del catione**.
Il numero di cationi che circonda un anione all'interno del reticolo cristallino è detto **numero di coordinazione dell'anione**.

Nel Cloruro di Sodio, ad esempio, ogni ione Na^+ risulta circondato da 6 ioni Cl^- e viceversa., formando uno sconfinato reticolato cubico, in cui ioni di carica opposta si alternano ordinatamente nelle tre direzioni dello spazio. Tale disposizione ordinata è detta **cristallina**, poichè genera macroscopicamente un cristallo che conserva la geometria della sottostante struttura atomica.

Nei composti ionici dunque, come abbiamo già avuto modo di dire, la formula chimica non descrive una struttura molecolare autonoma, ma indica il rapporto numerico esistente nel cristallo tra ioni positivi e negativi (**formula minima**). Allo stesso modo è più corretto, riferendosi ai composti ionici, parlare di **peso formula** piuttosto che di peso molecolare.

Nel caso del Cloruro di Sodio, ad esempio, la formula NaCl ci informa che il rapporto numerico tra ioni Na^+ e Cl^- all'interno del reticolo è di 1:1.

Se la reazione fosse avvenuta tra il Calcio ed il Fluoro, il Calcio avrebbe ceduto due elettroni a 2 atomi di Fluoro, ciascuno dei quali avrebbe acquistato un elettrone.
In tal caso, affinchè il reticolato ionico sia nel complesso neutro è necessario che per ciascun ione Ca^{2+} siano presenti 2 ioni F^-.
La formula CaF_2 indica dunque che nel reticolo cristallino del Fluoruro di Calcio (Fluorite) il rapporto tra ioni Calcio e ioni Fluoro è 2:1.

In un solido ionico si assume che la distanza tra gli ioni di carica opposta (distanza internucleare) sia uguale alla somma dei **raggi ionici** del catione e dell'anione. Le distanze internucleari possono essere misurate molto accuratamente con i metodi cristallografici, ma il problema è ovviamente stabilire quanto contribuisca il raggio di ciascun ione alla distanza totale misurata. In altre parole il problema è di assegnare a ciascun ione la sua frazione di distanza internucleare (il suo raggio ionico).
La determinazione dei raggi ionici si effettua in genere assumendo come noto il raggio ionico di uno ione e calcolando tutti gli altri per differenza.

Le prime misure di raggi ionici si devono a Pauling (1928), che assunse per lo ione ossido O^{2-} un raggio ionico di 140 pm. L'anione O^{2-} presenta il vantaggio di trovarsi combinato con moltissimi elementi e di essere accettabilmente non polarizzabile, per cui la sua dimensione non varia molto cambiando l'intorno.

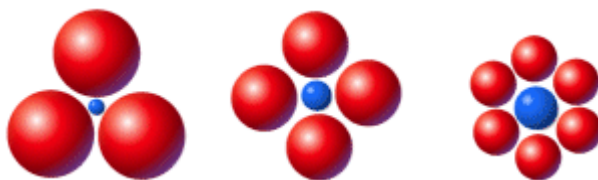
Raggio Ionico *(pm)* – Pauling								
Li^+ 60	**Be^{2+}** 31			**B^{3+}**	**C**	**N^{3-}** 171	**O^{2-}** 140	**F^-** 136
Na^+ 95	**Mg^{2+}** 65			**Al^{3+}** 50	**Si**	**P^{3-}** 212	**S^{2-}** 184	**Cl^-** 181
K^+ 133	**Ca^{2+}** 99	**Sc^{3+}** 81	**Zn^{2+}** 74	**Ga^{3+}** 62	**Ge**	**As^{3-}** 222	**Se^{2-}** 198	**Br^-** 195
Rb^+ 148	**Sr^{2+}** 113	**Y^{3+}** 93	**Cd^{2+}** 97	**In^{3+}** 81	**Sn**	**Sb^{3-}** 245	**Te^{2-}** 221	**I^-** 216
Cs^+ 169	**Ba^{2+}** 135	**La^{3+}** 115	**Hg^{2+}** 110	**Tl^{3+}** 95	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**

Successivamente Shannon e Prewitt (1969,1970) proposero valori oggi ritenuti più attendibili in cui i cationi sono significativamente più grandi e gli anioni più piccoli rispetto ai valori assegnati in precedenza.

I raggi ionici sono utili per prevedere la struttura geometrica del reticolato ionico, ma vanno usati con attenzione poiché, mescolando valori provenienti da fonti diverse, si può incorrere in grossolani errori.

Inoltre i raggi ionici non sono costanti per un certo ione, ma aumentano in genere all'aumentare del numero di ioni di carica opposta che lo circondano (numero di coordinazione). Il confronto dei raggi ionici richiede dunque l'uso di valori basati su un unico numero di coordinazione (in genere tipicamente 6).
Di seguito riportiamo i raggi ionici proposti da Shannon per il numero di coordinazione 6 (tra parentesi sono riportati eventuali numeri di coordinazione diversi)

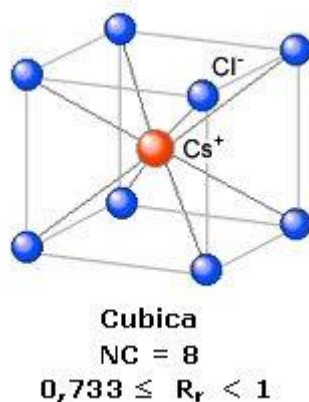
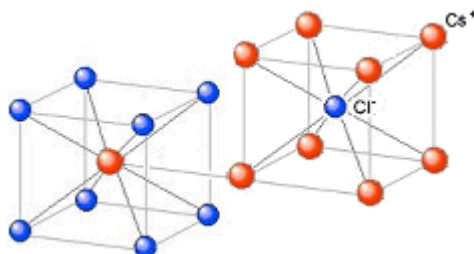
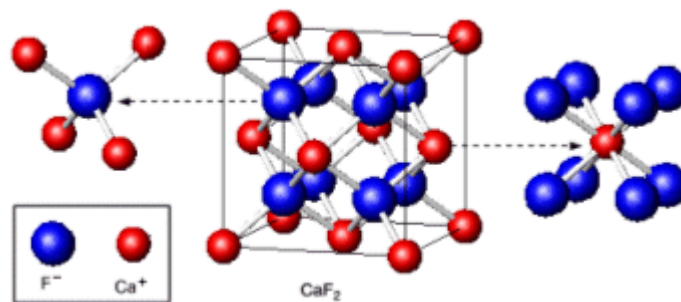
Raggio Ionico *(pm)* – Shannon																		
1	**H^+** 1,2																	**He**
2	**Li^+** 76	**Be^{2+}** 45											**B^{3+}** 27	**C^{4+}** 16	**N^{3-}** 146(4)	**O^{2-}** 140	**F^-** 133	**Ne**
3	**Na^+** 102	**Mg^{2+}** 72											**Al^{3+}** 53.5	**Si^{4+}** 40	**P^{5+}** 38	**S^{2-}** 184	**Cl^-** 181	**Ar**
4	**K^+** 138	**Ca^{2+}** 100	**Sc^{3+}** 74.5	**Ti^{4+}** 60.5	**V^{5+}** 54	**Cr^{6+}** 44	**Mn^{7+}** 46	**Fe^{3+}** 64.5	**Co^{3+}** 61	**Ni^{3+}** 60	**Cu^{2+}** 73	**Zn^{2+}** 74	**Ga^{3+}** 62	**Ge^{4+}** 53	**As^{5+}** 46	**Se^{2-}** 198	**Br^-** 196	**Kr**
5	**Rb^+** 152	**Sr^{2+}** 118	**Y^{3+}** 90	**Zr^{4+}** 72	**Nb^{5+}** 64	**Mo^{6+}** 59	**Tc^{7+}** 56	**Ru^{3+}** 68	**Rh^{3+}** 66.5	**Pd^{2+}** 86	**Ag^+** 115	**Cd^{2+}** 95	**In^{3+}** 80	**Sn^{4+}** 69	**Sb^{3+}** 76	**Te^{2-}** 221	**I^-** 220	**Xe**
6	**Cs^+** 167	**Ba^{2+}** 135	**La^{3+}** 103	**Hf^{4+}** 71	**Ta^{5+}** 64	**W^{6+}** 60	**Re^{7+}** 53	**Os^{4+}** 63	**Ir^{4+}** 62.5	**Pt^{4+}** 62.5	**Au^{3+}** 85	**Hg^{2+}** 102	**Tl^{3+}** 88.5	**Pb^{4+}** 77.5	**Bi^{3+}** 103	**Po^{4+}** 94	**At**	**Rn**
7	**Fr^+** 180	**Ra^{2+}** 148(8)	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Uub**	**Uut**	**Uuq**	**Uup**	**Uuh**	**Uus**	**Uuo**

Il numero di ioni di carica opposta che circondano un dato ione dipende da fattori geometrici secondo il **principio del massimo impaccamento**. In altre parole la geometria di un composto ionico è quella che rende minima l'energia del sistema, per cui ogni ione deve essere circondato dal massimo numero di ioni di segno opposto e la distanza tra ione positivo e ione negativo deve essere la minima possibile. L'impaccamento si produce come se gli ioni fossero sfere rigide che si sistemano in modo da rendere minimi gli spazi vuoti tra una sfera e l'altra (in effetti gli ioni non si comportano come sfere rigide, ma si deformano (polarizzazione) in funzione delle forze elettrostatiche di attrazione e repulsione).

Tipi di coordinazione planare tra ioni con rapporti di raggi ionici diversi.

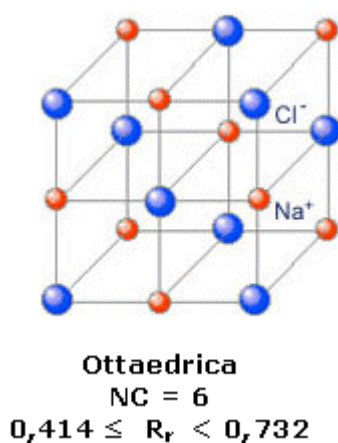
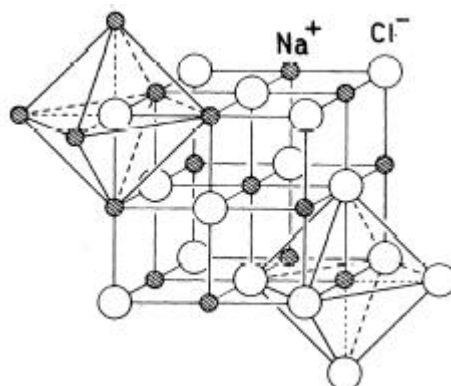
Il numero massimo di anioni che è possibile porre a contatto con un catione (numero di coordinazione del catione) e quindi il tipo di impaccamento e di reticolato geometrico dipende sostanzialmente dalle dimensioni relative degli ioni positivi e negativi. Più esattamente, dipende dal rapporto fra il raggio dello ione più piccolo (in genere il catione) ed il raggio dello ione più grande (in genere l'anione) o **rapporto radiale** ($\mathbf{R_r}$ $= r^+/r^-$).

Numero di Coordinazione (NC)	Rapporto radiale ($R_r = r^+ / r^-$)	Geometria di coordinazione
2	$R_r < 0,155$	Lineare
3	$0,155 \le R_r < 0,224$	Trigonale
4	$0,225 \le R_r < 0.414$	Tetraedrica
6	$0,414 \le R_r < 0,732$	Ottaedrica
8	$0,733 \le R_r < 1$	Cubica
12	$R_r = 1$	Cubo-ottaedrica

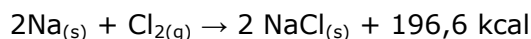
Ad esempio, nel Cloruro di Cesio il rapporto radiale tra il raggio ionico di Cs^+ e quello di Cl^- vale $\mathbf{r}_{Cs^+}/\mathbf{r}_{Cl^-}$ = 167/181 = 0,923. Il cesio presenterà dunque un numero di coordinazione NC = 8 ed una geometria cubica

Cubica
NC = 8
$0,733 \le R_r < 1$

Ogni ione Cs^+ è circondato da 8 ioni Cl^- e, poiché il rapporto ionico e 1:1, anche ogni ione Cl^- sarà circondato da 8 ioni Cs^+

Nel Fluoruro di Calcio (CaF_2 Fluorite) il rapporto radiale tra il raggio ionico di Ca^{2+} e quello di F^- vale $\mathbf{r}_{Ca^{2+}}/\mathbf{r}_{F^-}$ = 100/133 = 0,75. Il Ca^{2+} presenterà dunque un numero di coordinazione NC = 8 ed una geometria cubica a facce centrate.

Ogni ione Ca^{2+} è circondato da 8 ioni F^- disposti al vertice di un ottaedro. Ma, poiché il rapporto ionico e 1:2, ogni ione F^- sarà circondato da 4 ioni Ca^{2+} disposti ai vertici di un tetraedro

Nel Cloruro di Sodio (NaCl) il rapporto radiale tra il raggio ionico di Na^+ e quello di Cl^- vale $\mathbf{r}_{Ca^+}/\mathbf{r}_{Cl^-}$ = 102/181 = 0,56. Il Na^+ presenterà dunque un numero di coordinazione NC = 6 ed una geometria ottaedrica.

Ottaedrica
NC = 6
$0{,}414 \leq R_r < 0{,}732$

Ogni ione Na^+ è circondato da 6 ioni Cl^- disposti al vertice di un ottaedro e, poiché il rapporto ionico e 1:1, anche ogni ione Cl^- sarà circondato da 6 ioni Na^+ disposti al vertice di un ottaedro

Per sapere perché le sostanze ioniche formino cristalli e non si limitino a costituire coppie ioniche isolate, occorre fare alcune considerazioni energetiche sui legami ionici.

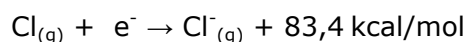
Consideriamo allora il legame ionico dal punto di vista energetico, analizzando ancora una volta la reazione di sintesi del Cloruro di Sodio.

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\ NaCl_{(s)} + 196{,}6\ kcal$$

L'energia che si libera durante la formazione del legame è pari a 96,3 kcal per mole di NaCl (Entalpia di formazione ΔH_f = -96,3 kcal/mol). Evidentemente trasformandosi in ioni entrambi gli atomi hanno raggiunto una configurazione più stabile ed hanno diminuito il loro contenuto energetico.
Tuttavia se confrontiamo semplicemente le variazioni di energia associate alla formazione degli ioni, il processo non sembra energeticamente favorito.

Il Sodio presenta una energia di ionizzazione molto bassa

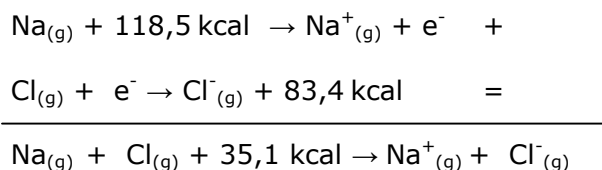
$$Na_{(g)} + 118{,}5\ kcal/mol \rightarrow Na^+_{(g)} + e^-$$

mentre il Cloro ha una Affinità elettronica molto elevata

$$Cl_{(g)} + e^- \rightarrow Cl^-_{(g)} + 83{,}4\ kcal/mol$$

In effetti, sommando l'Energia di ionizzazione del Sodio e l'energia di Affinità elettronica del Cloro, il processo di formazione del legame ionico non sembrerebbe favorito, richiedendo 35,1 kcal

$$Na_{(g)} + 118{,}5\ kcal \rightarrow Na^+_{(g)} + e^- \quad +$$

$$Cl_{(g)} + e^- \rightarrow Cl^-_{(g)} + 83{,}4\ kcal \quad =$$

$$Na_{(g)} + Cl_{(g)} + 35{,}1\ kcal \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)}$$

Il fatto è che la reazione precedente non descrive la formazione del cloruro di sodio, ma quella dei suoi ioni allo stato gassoso, idealmente posti a distanza infinita l'uno dall'altro. Il processo di avvicinamento degli ioni, sotto l'azione delle reciproche forze di attrazione, fino a formare il composto ionico fa notevolmente diminuire l'energia del sistema.
Si definisce **energia reticolare** l'energia liberata nella formazione del **reticolo cristallino** dagli ioni componenti allo stato gassoso portati da distanza infinita a distanza di legame.

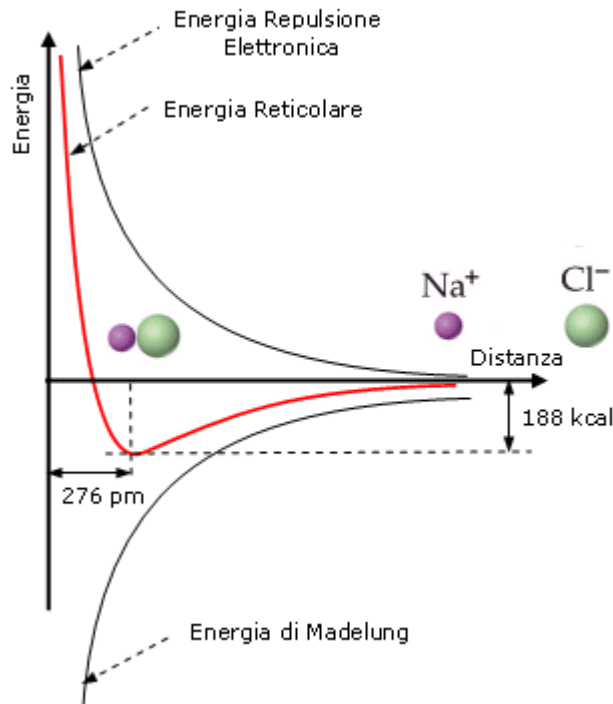
L'energia reticolare dipende da diversi fattori, ma in particolare dalla densità di carica (q/r = rapporto carica/raggio). Più elevata è la densità di carica maggiore è l'energia reticolare.

		Li^+	**Na^+**	**K^+**	**Rb^+**	**Cs^+**		**Be^{2+}**	**Mg^{2+}**	**Ca^{2+}**	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**
	q/r	**1,32**	**0,98**	**0,72**	**0,60**	**0,56**		**4,44**	**2,78**	**2,00**	**1,69**	**1,48**
F^-	**0.75**	1036 (1030)	923 (910)	821 (808)	785 (774)	740 (744)		3505 (3150)	2957 (2913)	2630 (2609)	2492 (2476)	2352 (2341)
Cl^-	**0.55**	853 (834)	786 (769)	715 (701)	689 (680)	659 (657)		3020 (3004)	2526 (2326)	2258 (2223)	2156 (2127)	2056 (2033)
Br^-	**0,51**	807 (788)	747 (732)	682 (671)	660 (651)	631 (632)		2914 (2950)	2440 (2097)	2176 (2132)	2075 (2008)	1985 (1950)
I^-	**0,45**	757 (730)	704 (682)	649 (699)	630 (617)	604 (600)		2800 (2653)	2327 (1944)	2074 (1905)	1963 (1937)	1877 (1831)

Densità di carica (q/r) ed energia reticolare (kJ mol^{-1}) misurata e calcolata (tra parentesi)
per gli alogenuri dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi

Tuttavia va tenuto presente che se il catione è troppo piccolo (densità di carica eccessivamente elevata) esso non riesce ad inserirsi efficacemente nel reticolo cristallino poiché gli anioni verrebbero a contatto, e tenderà pertanto a stabilizzarsi tramite legami covalenti. Così ad esempio gli elementi del II gruppo

formano tutti composti ionici ad eccezione del Be^{2+} (troppo piccolo). Così non sono noti composti ionici del B^{3+} e del C^{4+}.

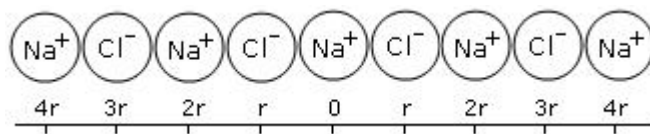
L'energia reticolare risulta essenzialmente data dalla combinazione di due termini opposti la repulsione tra i gusci elettronici (**energia di repulsione elettronica**) e l'attrazione tra ioni di carica opposta (**energia di Madelung**).
Quando idealmente gli ioni di carica opposta si avvicinano, l'energia reticolare diminuisce fino ad arrivare ad un valore minimo per una distanza tra gli ioni pari alla somma dei loro raggi ionici.

Nel caso del Cloruro di Sodio, ad esempio, l'energia reticolare è pari a 188 kcal/mol in corrispondenza ad una distanza interionica di 276 pm (picometri) = 181 pm (raggio ionico Cl^-) + 95 pm (raggio ionico Na^+).

Per valutare l'entità dell'energia reticolare di un cristallo di Cloruro di Sodio, iniziamo a calcolare l'energia potenziale coulombiana di una coppia ionica gassosa di NaCl. Studiando la molecola di cloruro di sodio biatomica gassosa, si è trovato che la sua distanza internucleare è 2,38 Å, per cui l'energia potenziale coulombiana è

$$E = -k\frac{e^2}{r} = -8{,}98755\cdot 10^9 \cdot \frac{\left(1{,}602\cdot 10^{-19}\right)^2}{2{,}38\cdot 10^{-10}} = -9{,}69\cdot 10^{-19}\ J$$

per ottenere l'energia di una mole di coppie ioniche è necessario moltiplicare il risultato precedente per il numero di Avogadro

$$-9{,}69\cdot 10^{-19} \times 6.022\cdot 10^{23} = -583{,}6 \text{ kJ mol}^{-1} = -139{,}6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ora, per trovare l'energia di formazione sviluppata quando un cristallo di cloruro di sodio si forma dagli ioni gassosi, si deve calcolare l'energia potenziale coulombiana di uno ione quando esso è sotto l'azione di tutti gli altri ioni del cristallo. A tal fine consideriamo il modello semplificato monodimensionale seguente e calcoliamo l'energia coulombiana degli ioni rispetto allo ione sodio centrale

I primi due ioni di cloro vicini, disposti ad una distanza r, contribuiranno all’energia potenziale con un valore pari a $-2ke^2/r$, mentre i successivi due ioni sodio contribuiranno con $+2ke^2/2r$ (il segno positivo deriva dalla repulsione tra le cariche eguali sugli ioni di sodio).
Continuando il ragionamento si ha:

$$E = -k\frac{2e^2}{r} + k\frac{2e^2}{2r} - k\frac{2e^2}{3r} + k\frac{2e^2}{4r}..... = -k\frac{2e^2}{r}\left[\left(1-\frac{1}{2}\right)+\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{4}\right)+\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{6}\right)+......\right] = -k\frac{Me^2}{r}$$

Come si può osservare, l’espressione dell'energia totale è data da uno sviluppo in serie in cui il valore di ogni addendo dipende dalla carica degli ioni che interagiscono e dalla posizione che questi occupano nel reticolo, mentre è indipendente dalla natura chimica degli ioni che effettivamente occupano le posizioni.
Lo sviluppo in serie è costituito da una sequenza di addendi alternativamente negativi e positivi ma di entità sempre più piccola, che converge verso un valore numerico **M** maggiore di 1, detto **Costante di Madelung**, indipendente dal valore di **r**.

La **costante di Madelung** dipende dunque solo dal **tipo di reticolo** e dalla mutua posizione geometrica dei singoli ioni.

Esempio	Numero di coordinazione dei cationi	Numero di coordinazione degli anioni	Costante di Madelung
NaCl	**6**	**6**	**1,7475**
CsCl	**8**	**8**	**1,7627**
ZnS (wurtzite)	**4**	**4**	**1,6413**
ZnS (blenda)	**4**	**4**	**1,6381**
CaF_2 (fluorite)	**8**	**4**	**2,5194**
TiO_2 (rutilo)	**6**	**3**	**2,4080**

Poiché la costante di Madelung è sempre maggiore di uno, l’energia di attrazione elettrostatica globale è di conseguenza sempre maggiore (in valore assoluto) nel reticolo rispetto al caso di una singola coppia ionica.
Questa energia, che si ottiene moltiplicando l'energia di interazione della coppia per la costante di Madelung relativa, con le debite correzioni, si chiama **Energia di Madelung**, principale responsabile della stabilità dei cristalli delle sostanze ioniche. Se essa non ci fosse, esisterebbero solo coppie ioniche isolate.
Per il reticolo cristallino del cloruro di sodio è M = 1,75, per cui, a parità di tutte le altre condizioni, il solido ionico ha un’energia che è il 75% più bassa di quella della molecola biatomica gassosa. Questo ulteriore abbassamento di energia si verifica perché uno ione sodio nel solido è legato mediante forze coulombiane a tutti gli ioni nel cristallo.
Essendo la distanza tra gli ioni nel cristallo del cloruro di sodio pari a 2,76 Å (maggiore che nella molecola biatomica) si ha

$$E_{Mad} = -M \cdot k\frac{e^2}{r} = -1{,}7475 \cdot 8{,}98755 \cdot 10^9 \cdot \frac{\left(1{,}602 \cdot 10^{-19}\right)^2}{2{,}76 \cdot 10^{-10}} = -1{,}46 \cdot 10^{-18}\, J$$

per ottenere l'energia di Madelung di una mole è necessario moltiplicare il risultato precedente per il numero di Avogadro

$$-1{,}46 \cdot 10^{-18} \times 6.022 \cdot 10^{23} = -879{,}5 \text{ kJ mol}^{-1} = -210{,}4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Per calcolare l'energia reticolare è ora necessario stimare anche l'energia repulsiva che si genera tra le nuvole elettroniche degli ioni quando questi si trovano a piccole distanze.

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep}$$

Tale repulsione è della stessa natura delle repulsioni di van der Waals fra gli atomi neutri di cui ci occuperemo nel prossimo capitolo ed ha una dipendenza dalla distanza interatomica r del tipo

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

con

n > 6 (con valori caratteristici 9, 12 o 14 in relazione al tipo di ioni. Spesso n può essere calcolato studiando la compressibilità del cristallo)

B = coefficiente caratteristico del solido ionico

L'espressione dell'energia reticolare diventa dunque

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep} = -k\frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Tuttavia B può essere eliminato dall'espressione dell'energia reticolare considerando che al valore di r in cui il cristallo è più stabile (r di legame) l'energia reticolare assume il suo valore minimo (pendenza nulla e derivata della funzione uguale a zero dE/dr=0).

$$\frac{dE_{ret}}{dr} = -k\frac{M \cdot e^2}{r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$$

da cui

$$B = -k\frac{M \cdot e^2}{r^2} \cdot \frac{r^{n+1}}{n} = k\frac{M \cdot e^2}{n} \cdot r^{n-1}$$

che, sostituita nella relazione dell'Energia reticolare, fornisce

$$E_{ret} = -k\frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n} = -k\frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{\left(k\frac{M \cdot e^2}{n} \cdot r^{n-1}\right)}{r^n} = -k\frac{M \cdot e^2}{r} + k\frac{M \cdot e^2}{r} \cdot \frac{1}{n}$$

Dunque, poiché n ≈ 10, l'energia di repulsione risulta circa 1/10 dell'energia di Madelung e quindi, per il cloruro di sodio

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep} = -210{,}4 + 21{,}04 = 189 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Il valore sperimentale dell'energia reticolare per NaCl è di 188 kcal mol^{-1}

L'energia reticolare può essere sperimentalmente determinata tramite un **ciclo di Born-Haber**, in cui il processo di formazione del legame ionico viene spezzato in una serie di fasi che trasformano i reagenti negli ioni gassosi e successivamente gli ioni gassosi nel solido ionico.

1) Vaporizzazione del Sodio (Energia di vaporizzazione)

$$Na_{(s)} + ½\, Cl_{2(g)} + 26 \text{ kcal} \rightarrow Na_{(g)} + ½\, Cl_{2(g)}$$

2) Dissociazione del Cloro (½ dell'energia di legame Cl-Cl)

$$Na_{(g)} + ½\, Cl\text{-}Cl_{(g)} + 28{,}6 \text{ kcal} \rightarrow Na_{(g)} + Cl\bullet_{(g)}$$

3) Ionizzazione del Sodio (Energia di Ionizzazione)

$$Na_{(g)} + Cl\bullet_{(g)} + 118{,}5\ kcal \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl\bullet_{(g)} + e$$

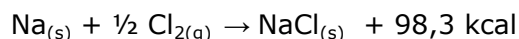
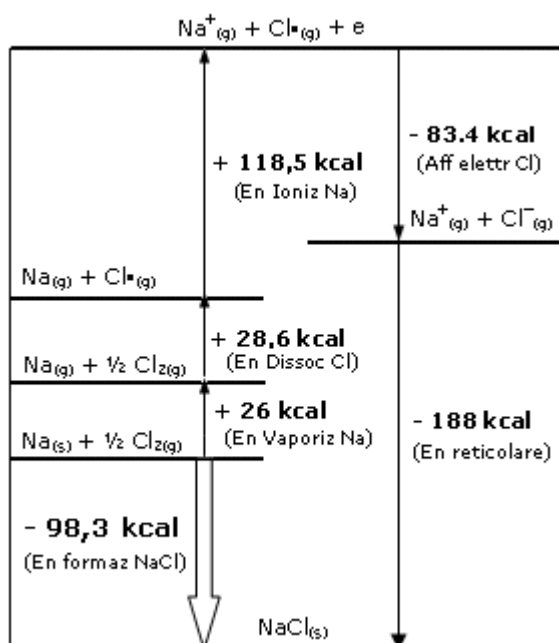
4) Ionizzazione del Cloro (Energia di Affinità elettronica)

$$Na^+_{(g)} + Cl\bullet_{(g)} + e \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^+_{(g)} + 83.4\ kcal$$

5) Formazione legame a partire dagli elementi gassosi (Energia reticolare)

$$Na^+_{(g)} + Cl^+_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} + 188\ kcal$$

Sommando membro a membro le 5 reazioni precedenti si ottiene la reazione di formazione del Cloruro di Sodio a partire dai suoi elementi e la relativa Energia di formazione

$$Na_{(s)} + ½\ Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} + 98{,}3\ kcal$$

I diversi stadi vengono spesso schematicamente rappresentati attraverso il cosiddetto ciclo di Born-Haber, dove, secondo la convenzione, le energie assorbite hanno segno positivo, quelle cedute segno negativo

Come si può osservare, nella formazione di sostanze ioniche è particolarmente importante il confronto tra l'energia di ionizzazione e l'energia reticolare, trattandosi dei due termini energetici più rilevanti. In prima approssimazione un composto ionico si formerà se l'energia spesa per la ionizzazione verrà compensata dall'energia reticolare. Ad esempio, il composto ionico MgCl con Mg^+ non si osserva, nonostante lo ione Mg^+ richieda meno energia per formarsi rispetto allo ione Mg^{2+} ($Mg = Mg^+ + e +$ 738 kJ mol^{-1} contro $Mg^+ = Mg^{2+} + e +$ 1450 kj mol^{-1}). Ciò è dovuto al fatto che l'energia reticolare di MgCl è troppo piccola.

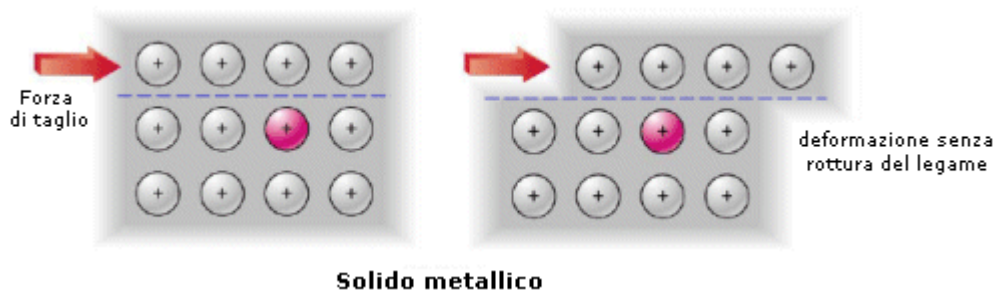
7.5 Legame metallico

Il legame che tiene uniti gli atomi metallici all'interno del solido è detto legame metallico.
Tra i modelli più semplici ed intuitivi che descrivono il legame metallico vi è quello di P.Drude (1863-1906), secondo il quale gli atomi metallici perdono facilmente gli elettroni superficiali trasformandosi in ioni positivi. Gli ioni si accatastano in modo da lasciare il minor spazio vuoto possibile (massimo impaccamento), andando così ad occupare posizioni ben determinate all'interno di precise strutture

geometriche. Gli elettroni persi non appartengono più ai singoli atomi, ma a tutto il reticolo solido (**modello a mare di elettroni**). Essi sono liberi di muoversi (**elettroni delocalizzati**) tra gli ioni positivi garantendo la neutralità del sistema e agendo da collante per i cationi.
La libertà di movimento degli elettroni all'interno del reticolato cationico fa sì che il legame metallico manifesti una natura non direzionale. Non vi sono elettroni localizzati, come nel legame covalente, che irrigidiscono la struttura. Gli stessi cationi possono, se sollecitati meccanicamente, muoversi all'interno del mare di elettroni senza che il legame venga spezzato, a differenza di quanto accade in un legame ionico in cui anioni e catoni devono mantenere le loro posizioni reciproche. .Il legame metallico è adirezionale. Ciò spiega le caratteristiche di duttilità e malleabilità dei metalli i quali, se sottoposti a sollecitazioni meccaniche, si deformano in modo permanente senza spezzarsi.

Se ad esempio sottoponiamo un solido metallico ed un solido ionico ad una forza di taglio che faccia slittare reciprocamente un piano di atomi rispetto ad un altro, possiamo notare che:

- il legame metallico si conserva. La posizione che assumono i cationi nel mare di elettroni è infatti indifferente rispetto all'efficacia del legame

Solido metallico

- il legame ionico viene spezzato. Anioni e cationi vengono infatti a trovarsi di fronte a cariche dello stesso segno e si respingono.

Solido ionico

Questo modello di legame giustifica una struttura costituita da un denso reticolato di ioni positivi molto vicini tra loro secondo il principio del **massimo impaccamento.** Il numero di atomi adiacenti a ciascun atomo è detto **numero di coordinazione** (**N.C.**) e per i metalli è molto elevato, tipicamente 8 o 12. Per questo motivo la densità dei metalli è generalmente superiore a quella degli altri materiali.
La disposizione degli atomi metallici all'interno del reticolo cristallino può essere di tipo compatto o di tipo non-compatto.

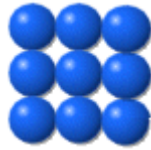
Le disposizioni di tipo **compatto** sono le più frequenti (90%) e si basano su stratificazioni di atomi con distribuzione esagonale.

distribuzione esagonale

Vanno a formare reticoli cristallini con elevato numero di coordinazione (12):

- reticolo cubico a facce centrate (CFC)

- reticolo esagonale compatto (EC).

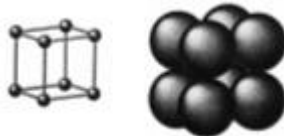
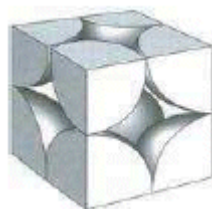
Le disposizioni di tipo **non-compatto** si basano su stratificazioni di atomi con distribuzione quadrata.

distribuzione quadrata

Vanno a formare reticoli cristallini con numero di coordinazione inferiore:

- reticolo cubico semplice (CS) o cubico primitivo (CP) con numero di coordinazione 6
- reticolo cubico a corpo centrato (CCC) con numero di coordinazione 8

I diversi reticoli cristallini vengono descritti mediante l'individuazione di un elemento geometrico di base, detto **cella elementare** o **cella unitaria**, che si ripete al loro interno.

In un modello a sfere rigide lo spazio occupato dagli atomi all'interno di un reticolato cristallino viene misurato dal **fattore di compattazione atomica** o **coefficiente di impaccamento** definito dal rapporto tra il volume degli atomi contenuti in una cella unitaria del reticolo ed il volume della cella.

Reticolo Cubico Semplice o Cubico Primitivo – CS (*sc – simple cubic packing*)
La cella unitaria è costituita da otto atomi ai vertici di un cubo.

Ciascuno degli 8 atomi che si trovano ai vertici della cella è però condiviso da altre sette celle e appartiene quindi a ciascuna di esse per 1/8. In totale ogni cella contiene quindi un numero di **atomi equivalenti** pari a $8 \cdot 1/8 = 1$.

La distribuzione avviene per strati di sfere con disposizione quadrata. Le sfere del secondo strato giacciono esattamente sopra le sfere del primo strato. In questo modo ciascuna sfera è in contatto con altre sei sfere ed il numero di coordinazione è 6.

Si tratta di un reticolo estremamente raro nei metalli che compare solo nel Polonio.

Lo spigolo della cella elementare è detto **costante reticolare a** (o **parametro di cella**).

La distanza tra due atomi in contatto corriponde a 2r (due volte il raggio atomico) ed è uguale in questo caso al parametro di cella *a*. Poiché infatti vi sono 2 atomi a contatto lungo un lato della cella cubica, la costante reticolare è pari a 2 volte il raggio atomico

a = 2r

Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico r è quindi

$$V = a^3 = (2r)^3 = 8r^3$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 1) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{1 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \right)}{8r^3} = \frac{\pi}{6} = 0{,}524$$

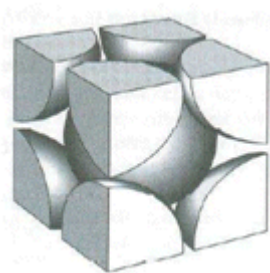
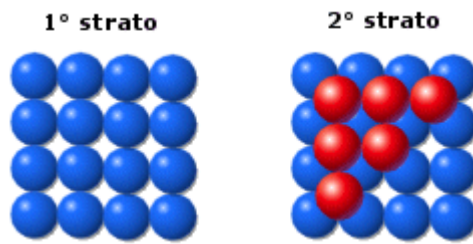
Reticolo cubico semplice	
Esempi	Po
Numero di atomi per cella elementare	1
Numero di coordinazione	6
Distanza tra atomi più vicini	a
Coefficiente di impaccamento	π / 6 = 0,524 = 52,4%
Dimensione della cella (costante reticolare **a**)	2r

Reticolo Cubico a Corpo Centrato – CCC (*bcc - body centered cubic*)

La cella unitaria è costituita da un atomo al centro di essa e da otto atomi ai vertici.

In questo modo gli atomi ai vertici non sono in contatto tra loro. Viceversa sono in contatto gli atomi sulla diagonale del corpo della cella nella sequenza “vertice-centro cella-vertice”.

L’atomo centrale è dunque in contatto con 8 sfere ed il numero di coordinazione è 8

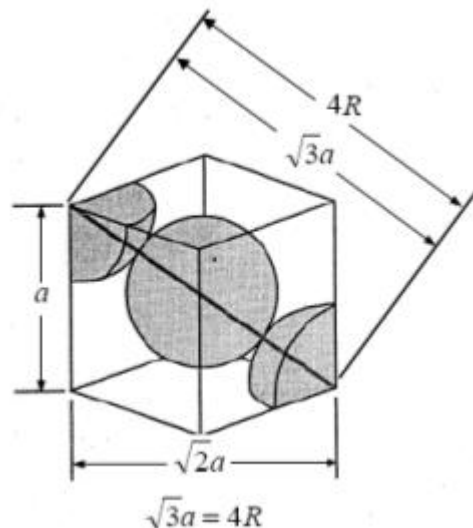
Ciascuno degli 8 atomi che si trovano ai vertici della cella è però condiviso da altre sette celle e appartiene quindi a ciascuna di esse per 1/8. In totale ogni cella contiene quindi un numero di **atomi equivalenti** pari a $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$.

La distribuzione avviene per strati di sfere con disposizione quadrata. Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato in modo da trovarsi esattamente sopra le sfere del primo strato

Lo spigolo della cella elementare è detto **costante reticolare a**.
Poiché vi sono 3 atomi a contatto lungo la diagonale D della cella cubica, la diagonale è pari a 4 volte il raggio atomico

$$D = 4r$$

Ricordando che in un cubo la diagonale è pari

$$D = a\sqrt{3}$$

con a = spigolo del cubo, la relazione tra il raggio atomico r e la costante reticolare a diventa

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

La minima distanza tra due atomi (2r) vale quindi $(a \cdot \sqrt{3}) / 2 = 0{,}866\ a$
Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico r è

$$V = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64}{3} \cdot \frac{r^3}{\sqrt{3}}$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 2) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68$$

Reticolo cubico a corpo centrato	
Esempi	Fe-α (a = 2,861Å), Cr (a = 2,878Å), Na (a = 4,240Å)
Numero di atomi per cella elementare	2
Numero di coordinazione	8
Distanza tra atomi più vicini	a · √3 / 2 = 0,866 · a
Coefficiente di impaccamento	√3 · π / 8 = 0,68 = 68%
Dimensione della cella (costante reticolare **a**)	(4/√3)r

Esempio
Il tungsteno (W) presenta una struttura cubica a corpo centrato. Calcoliamo la sua densità sapendo che il suo raggio atomico è 137 pm ed il suo peso molare è 183,84 g/mol

La densità del tungsteno può essere calcolata come rapporto tra la massa degli atomi contenuti in una cella ed il volume della cella. In una cella cubica a corpo centrato sono contenuti 2 atomi la cui massa è pari a

$$M_{2W} = 2\frac{P_M}{N_A} = 2\frac{183{,}84}{6{,}022 \cdot 10^{23}} = 6{,}106 \cdot 10^{-22}\, g$$

Per una cella cubica a corpo centrato la relazione tra le dimensioni dello spigolo a della cella ed il raggio r dell'elemento è

$$a = r\,(4/\sqrt{3}) = 1{,}37\ 10^{-8} \times ((4/\sqrt{3}) = 3{,}164\ 10^{-8}\ \text{cm}$$

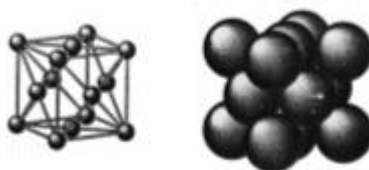
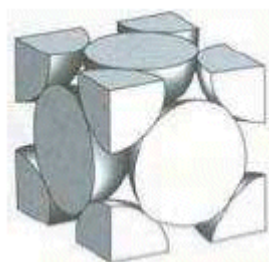
ed il volume della cella sarà

$$V_{cella} = a^3 = (3{,}164\ 10^{-8})^3 = 3.167\ 10^{-23}\ \text{cm}^3.$$

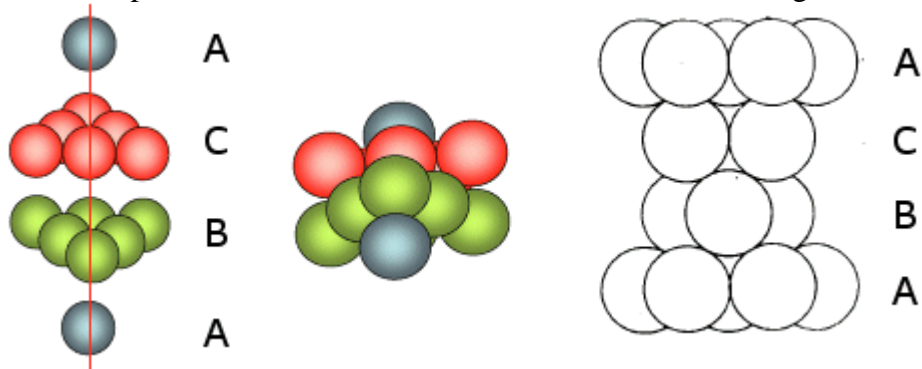
La densità del Tungsteno sarà dunque

$$d = \frac{M_{2W}}{V_{cella}} = \frac{6{,}106 \cdot 10^{-22}\, g}{3{,}167 \cdot 10^{-23}\, cm^3} = 19{,}28\ \text{g/cm}^3$$

Reticolo Cubico a Facce Centrate – CFC *(fcc - face centered cubic)*

Detto anche cubico compatto (CC). Nessun atomo giace interamente all'interno della cella unitaria ma vi sono 8 atomi ai vertici e 6 atomi al centro di ognuna delle facce.

Così che ciascun atomo delle 6 facce è condiviso anche da un'altra cella e conta per 1/2 (contenuto in atomi = 6 x 1/2 = 3), mentre gli otto atomi ai vertici, come nella cella CCC, contano per 1/8 (8 x 1/8 = 1) Quindi in totale vi sono 4 atomi equivalenti per cella.

In questa cella gli atomi lungo la diagonale del cubo non sono in contatto tra loro. Viceversa sono in contatto gli atomi lungo la diagonale delle facce nella sequenza "vertice-centro faccia-vertice".

La distribuzione avviene per strati sovrapposti di sfere con disposizione esagonale. Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato, non sopra le sfere del primo strato, ma in corrispondenza delle depressioni del primo strato non occupate dalle sfere del secondo strato.

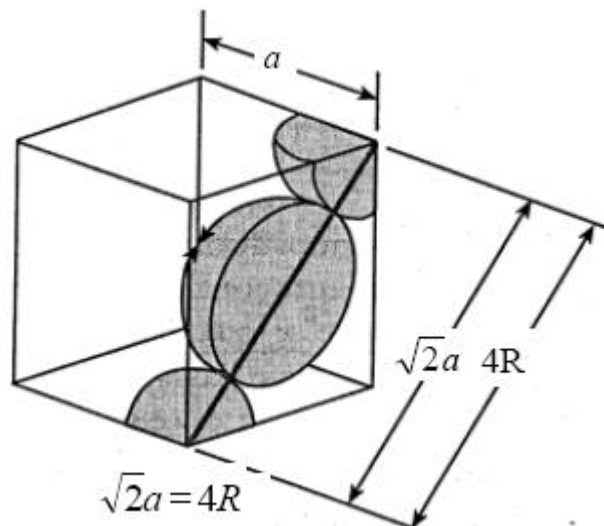
Solo le sfere del quarto stato si posizionano nelle depressioni del terzo in modo da sovrapporsi esattamente alle sfere del primo strato. Ne deriva una successione di strati esagonali di tipo ABCA..

In questa cella sono in contatto 3 atomi lungo la diagonale D_F della faccia del cubo,

$$D_F = 4r$$

Ricordando che in un cubo la diagonale di una faccia è pari

$$D_F = a\sqrt{2}$$

con a = spigolo del cubo, la relazione tra il raggio atomico r e la costante reticolare a diventa

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

La minima distanza tra due atomi (2r) vale quindi (a · √2) / 2 = 0,707 a

Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico r è

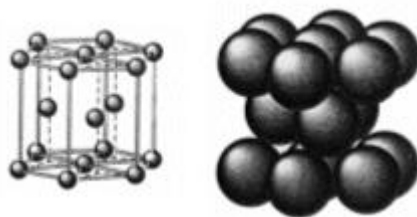
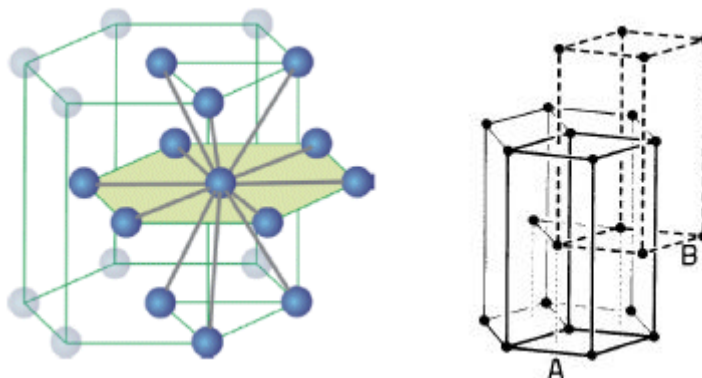
$$V = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = \frac{32 \cdot r^3}{\sqrt{2}}$$

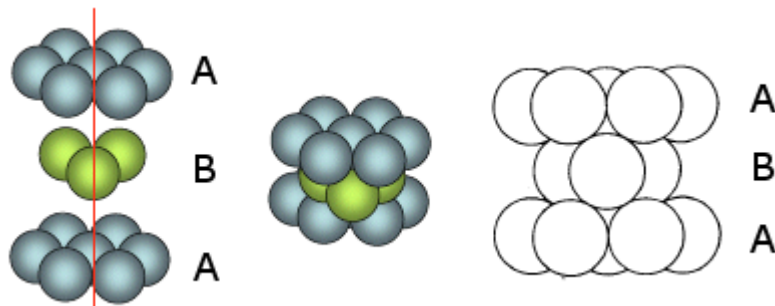
Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 4) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0{,}74$$

Il numero di coordinazione è il massimo raggiungibile con atomi dello stesso raggio e vale 12. La percentuale di spazio occupata è la più grande possibile in una struttura cristallina ad arriva al 74%, eguagliata soltanto da quella ottenibile nell'impaccamento esagonale compatto, come quello del titanio metallico.

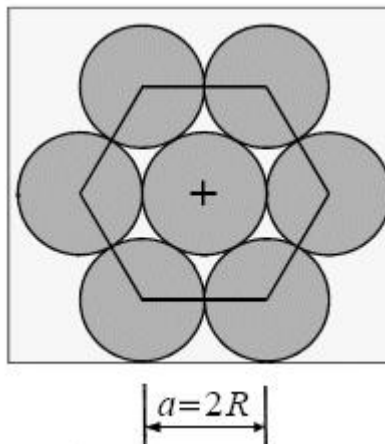
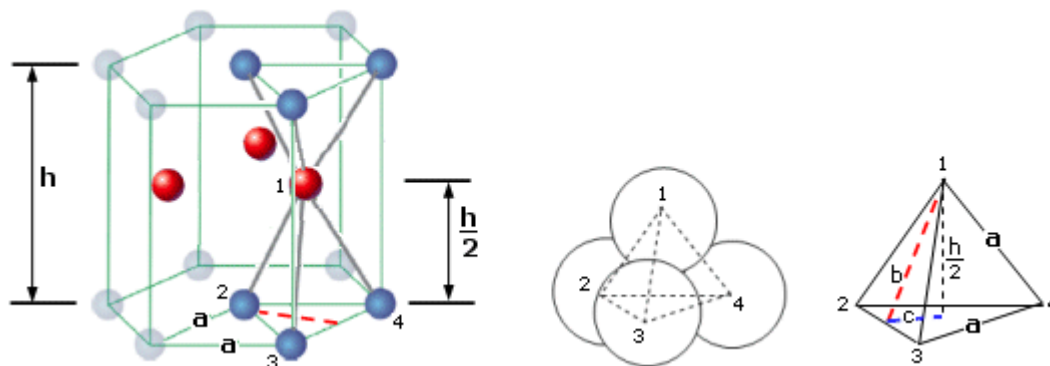
Reticolo cubico a facce centrate	
Esempi	Fe-γ (a = 3,601), Ag (a = 4,078Å), Al (a = 4,041Å), Cu (a = 3,608 Å)
Numero di atomi per cella elementare	4
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi più vicini	a · √2 / 2 = 0,707 · a
Coefficiente di impaccamento	√2 · π / 6 = 0,74 = 74%
Dimensione della cella (costante reticolare **a**)	(4/√2)r

Reticolo Esagonale Compatto – EC *(hcp - Hexagonal closest packing)*
12 atomi sono disposti ai vertici di un prisma a base esagonale, 2 atomi al centro di ciascuna base e 3 atomi all'interno della cella, a metà altezza, a formare i vertici di un triangolo equilatero

Ciascun atomo è circondato da altri 12 atomi

Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato in modo da trovarsi esattamente sopra le sfere del primo strato

Ne deriva una successione di strati esagonali di tipo ABA

Il reticolo esagonale compatto è caratterizzato da un cella elementare prismatica esagonale che contiene 12 atomi posizionati ai vertici, 2 atomi posizionati al centro delle basi e 3 atomi ai vertici di un triangolo equilatero posizionati a metà altezza all'interno della cella elementare.

I 3 atomi interni appartengono completamente alla cella elementare. Ciascuno dei 12 atomi ai vertici è condiviso con altre 5 celle e quindi conta per 1/6 (contenuto in atomi = 12 x 1/6 = 2), mentre ciascuno dei due atomi posizionati al centro delle basi è condiviso con un'altra cella e conta per ½ (2 x 1/2 = 1) Quindi in totale vi sono 6 atomi equivalenti per cella.

Il lato dell'esagono di base costituisce la costante reticolare a ed essendo costituito da due sfere a contatto vale

$$a = 2r$$

Calcoliamo ora il volume del prisma esagonale in funzione del raggio atomico r.
Consideriamo il **sito tetraedrico** costituito da 2 sfere poste su due vertici della base, dalla sfera posta al centro della base e da una sfera posta all'interno del tetraedro.

Il tetraedro ha un'altezza h/2 pari alla metà dell'altezza h del prisma ed è formato da 4 facce equilatere di lato **a**. L'altezza b di una faccia (triangolo equilatero) del tetraedro coincide con l'apotema dell'esagono di base del prisma e vale

$$b = (a \cdot \sqrt{3}) / 2$$

L'altezza del tetraedro è

$$h/2 = (a \cdot \sqrt{6}) / 3$$

e quindi l'altezza del prisma vale

$$h = (2a \cdot \sqrt{6}) / 3$$

L'area di base A del prisma è

$$A = \frac{6a \cdot b}{2} = \frac{6a \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2}}{2} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2}$$

Il volume V del prisma

$$V = A \cdot h = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{2a\sqrt{6}}{3} = 3a^3\sqrt{2}$$

e, poiché a = 2r, il volume V, espresso in funzione del raggio atomico r, diventa

$$V = 3a^3\sqrt{2} = 24 \cdot r^3\sqrt{2}$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 6) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{6 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)}{24 \cdot r^3\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0{,}74$$

Reticolo esagonale compatto	
Esempi	Ti, Zn, Mg, Be
Numero di atomi per cella elementare	6 (cella a base esagonale)
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi più vicini	a
Coefficiente di impaccamento	√2 · π / 6 = 0,74 = 74%

Esempio

Sapendo che il Titanio (d = 4,507 g/cm^3 – P_M = 47,867 g/mol) presenta una struttura esagonale compatta, calcoliamo il suo raggio atomico

Il volume della cella elementare può essere calcolato facendo il rapporto tra la massa di 6 atomi di Titanio (presenti nella sua cella elementare) e la densità del Titanio.
Calcoliamo la massa di 6 atomi di Titanio

$$M_{6Ti} = \frac{6 \cdot P_M}{N_A} = \frac{6 \cdot 47,867}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,769 \cdot 10^{-22}\, g$$

Calcoliamo il Volume della cella elementare

$$V_{cella} = \frac{M_{6Ti}}{d} = \frac{4,769 \cdot 10^{-22}}{4,507} = 1,058 \cdot 10^{-22}\, cm^3$$

Ricordando che il volume di una cella esagonale compatta in funzione del raggio atomico vale

$$V_{cella} = 24\sqrt{2} \cdot r^3$$

possiamo ora calcolare il raggio atomico

$$r = \sqrt[3]{\frac{V_{cella}}{24\sqrt{2}}} = \sqrt[3]{\frac{1,058 \cdot 10^{-22}}{24\sqrt{2}}} = 1,46 \cdot 10^{-8}\, cm = 146\, pm$$

Raggio metallico

Il raggio metallico viene spesso definito come la metà della distanza che separa i nuclei di atomi adiacenti nel solido a temperatura e a pressione ambiente.

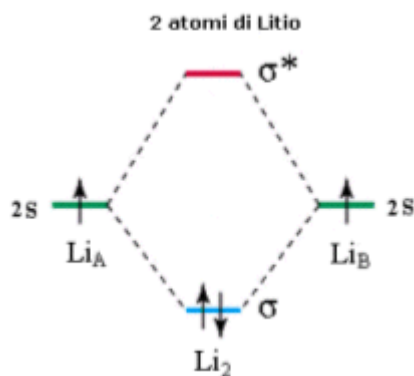
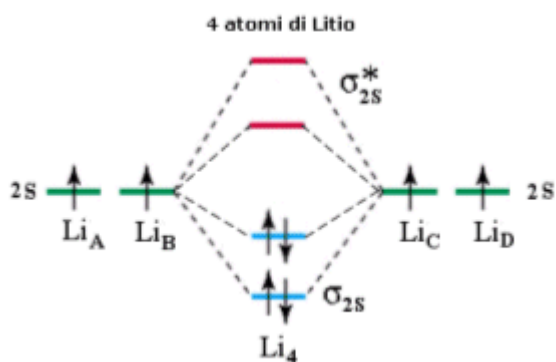
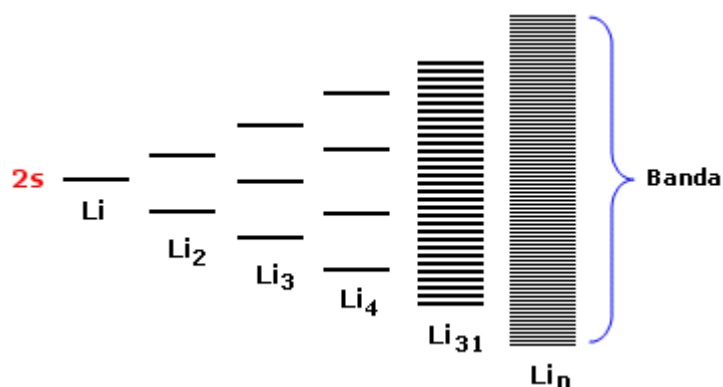
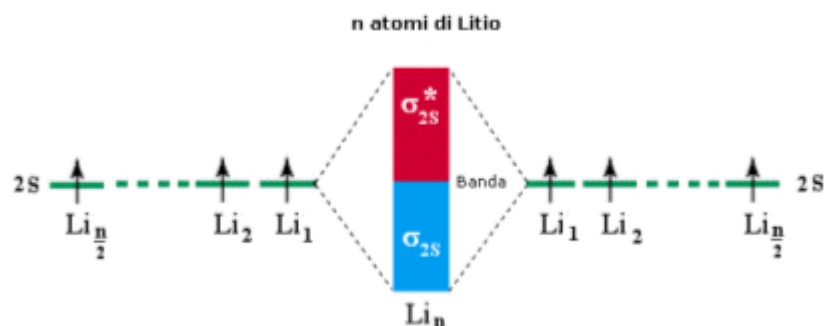
Tuttavia tale distanza dipende dal *numero di coordinazione* e generalmente, cresce con esso, come si osserva studiando i polimorfi dei metalli (metalli che cristallizzano con diverse celle elementari) e i composti intermetallici (**Goldschmidt**)

Per confrontare i vari elementi si corregge la distanza índernucleare empirica riportandola al valore prevedibile per l'elemento in un ipotetico impacchettamento compatto (numero di coordinazione. = 12) dividendo il raggio osservato per i seguenti fattori di correzione

Numero Coordinazione	Fattore di correzione
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

Ad esempio il raggio metallico del Sodio con N.C = 8 è 1.85 Å. Dividendo tale valore per 0,97 si ottiene 1,91 Å, il raggio che il Sodio avrebbe se fosse compatto.
I valori «corretti» di Goldschmidt sono quelli normalmente tabulati.

Modello a bande

Il modello di Drude è oggi sostituito da un modello quantistico del legame metallico che si deve a F.Bloch, ed e' conosciuto come <u>*modello a bande*</u>.
Il modello a bande è un'applicazione della Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO) ai metalli.
Si consideri ad esempio la molecola Li_2. Ciascun atomo di Litio presenta un orbitale atomico 2s semisaturo. La molecola forma pertanto due orbitali molecolari sigma: un orbitale legante (σ_{2s}) saturo ed un orbitale antilegante (σ_{2s}^*) vuoto.

Si considerino ora 4 atomi di Litio legati. In questo caso si formeranno 2 orbitali di legame (σ_{2s}) saturi e due orbitali di antilegame (σ_{2s}*) vuoti. Questo sistema a 4 atomi è più stabile del precedente essendo caratterizzato da un maggior numero di orbitali di legame saturi.

Se estendiamo il ragionamento ad n atomi otterremo un sistema costituito da n/2 orbitali di legame (σ_{2s}) saturi ed n/2 orbitali di antilegame (σ_{2s}*) vuoti. Gli orbitali di legame saturi e quelli di antilegame vuoti si dispongono su livelli energetici talmente vicini da formare una banda continua di energia.

In altre parole all'interno di ciascuna banda le differenza energetiche tra gli orbitali molecolari sono così piccole che possiamo considerare la distribuzione energetica come non quantizzata.

Come per il legame covalente, anche nel caso del legame metallico la **forza del legame** dipende dalla differenza tra il numero di elettroni negli orbitali leganti ed il numero di elettroni negli orbitali antileganti. Quanti più elettroni vi sono negli orbitali di legame rispetto agli orbitali di antilegame e tanto più il legame sarà intenso ed il metallo presenterà maggiore durezza e più elevato punto di fusione.

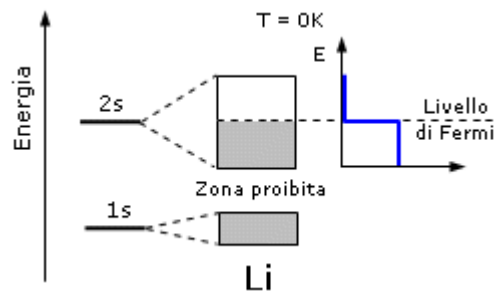
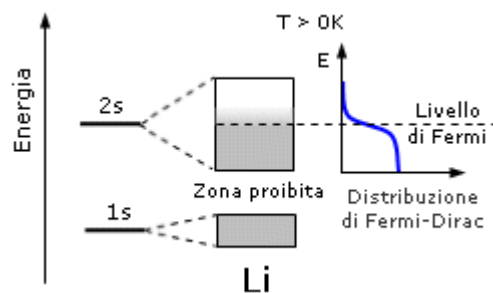
Questo significa che queste proprietà saranno massime al centro di un periodo di transizione. Per metalli con configurazione del tipo nd^5 o adiacenti. In questo caso infatti, poiché ogni atomo ha i propri orbitali esterni semisaturi, gli orbitali molecolari leganti saranno completi, mentre quelli antileganti saranno vuoti. È una situazione analoga a quella del Litio, con la differenza che il numero di orbitali interessato al legame è notevolmente superiore.

Durezza e punto di fusione dei metalli hanno quindi un andamento periodico. Crescono dall'inizio fino al centro di una serie di transizione per poi decrescere proseguendo verso destra.

Temperatura di fusione

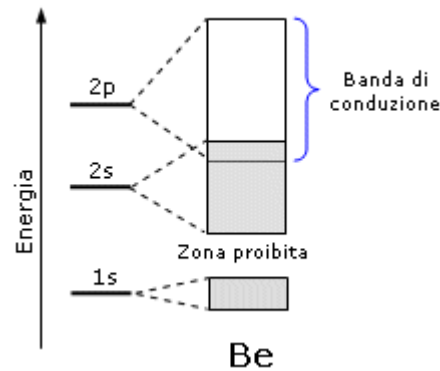
In un metallo la banda più esterna che contiene elettroni è detta **banda di valenza** Le bande possono essere separate da brevi intervalli energetici, dette **zone proibite (band gap)**, in cui gli elettroni non possono essere presenti.

Il livello energetico più elevato occupato da elettroni (HOMO = Highest occupied molecular orbital) all'interno della banda di valenza alla temperatura dello zero assoluto è detto **livello di Fermi (o energia di Fermi)**. Ad esempio per il Litio metallico il livello di Fermi si situa esattamente a metà della banda di valenza 2s.

Dunque a zero gradi kelvin gli elettroni del Litio, si trovano tutti ad energie minori dell'energia di Fermi, che si colloca a metà della banda 2*s*.

Ma a temperature superiori a zero kelvin gli elettroni, in quanto fermioni, obbedediscono alla distribuzione statistica di Fermi-Dirac. Anche per piccoli aumenti di temperatura, si rendono disponibili (nel senso statistico del termine) stati conduttivi, ossia elettroni che prima erano "congelati" nella metà inferiore della banda 2*s*, possono essere promossi ad energie più elevate e dunque risultano liberi di muoversi nel metallo e di condurre energia.

In un tale conduttore esistono stati liberi al di sopra del livello di Fermi e se si applica un campo elettrico gli elettroni si muovono nella direzione opposta al campo contribuendo a creare corrente. Al processo di conduzione non partecipano le bande di energia inferiore che sono totalmente occupate. Le bande ad energia inferiore, costituite dagli orbitali più interni e completamente sature, sono in genere poco estese e ben distanziate energeticamente (intervalli proibiti estesi). All'aumentare dell'energia le bande diventano più larghe e più ravvicinate fino, in alcuni casi, a sovrapporsi.

Nei metalli che, come il Litio, presentano la banda di valenza non completamente piena, banda di valenza e **banda di conduzione** coincidono.

In altre parole si tratta di considerare che, se un metallo presenta la banda di valenza non completamente piena di elettroni, essa è disponibile ad essere popolata da elettroni con energia sufficiente e diventare così una banda di conduzione. Questo meccanismo avviene tipicamente ad opera di schemi di eccitazione termica. Se una banda non è completamente piena, gli elettroni ad energia più alta possono facilmente essere promossi a stati di energia leggermente superiore, e contribuiscono significativamente alla conducibilità.

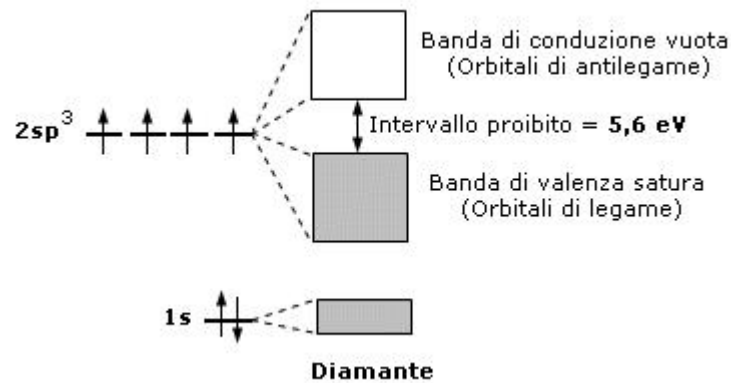
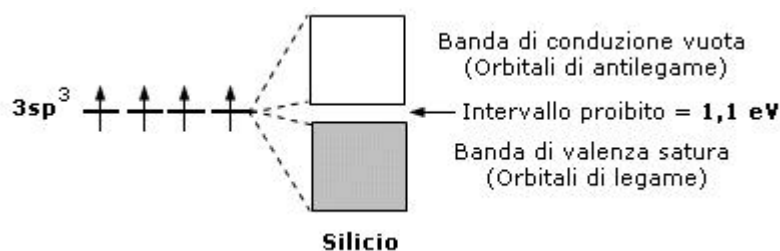
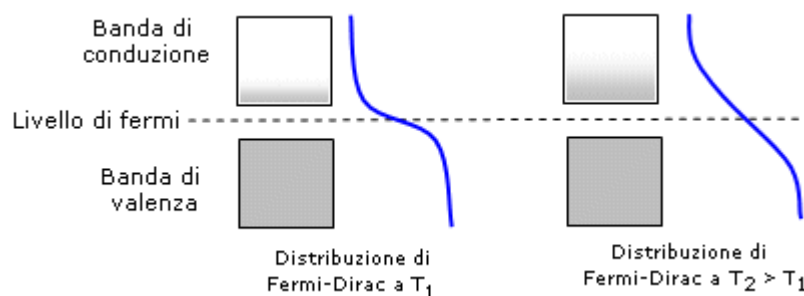
Questo accade per il Litio e per tutti i metalli che presentano una banda di valenza semisatura, ma è possibile anche per un metallo come il Berillio che, pur avendo la banda 2s completamente satura (sia quella di legame che quella di antilegame), presenta la banda 2s parzialmente sovrapposta alla banda 2p vuota che diventa dunque la **banda di conduzione**

Presentano dunque un comportamento metallico gli elementi con:

- la banda di valenza occupata solo parzialmente che funge da banda di conduzione
- la banda di valenza satura parzialmente sovrapposta alla banda di conduzione vuota

La conducibilità dei metalli diminuisce all'aumentare della temperatura poiché l'aumento dei moti vibrazionali dagli atomi va ad interferire con il moto degli elettroni.

La facilità con cui gli elettroni di conduzione possono muoversi attraverso il reticolo metallico spiega anche la buona conducibilità termica dei metalli. Quando un metallo viene avvicinato ad una fonte di calore gli elettroni di conduzione aumentano la loro energie cinetica media che, data la loro mobilità può essere facilmente trasferita alle particelle adiacenti.
La lucentezza dei metalli si spiega infine con la vicinanza degli orbitali molecolari all'interno della banda di conduzione. In pratica gli elettroni, avendo a disposizione moltissimi livelli energetici adiacenti, possono facilmente esservi promossi assorbendo luce su tutte le lunghezze d'onda per poi riemetterla per tornare allo stato fondamentale.

La teoria delle bande, oltre a giustificare le caratteristiche metalliche è in grado di fornire una spiegazione semplice ed immediata dell'esistenza dei semiconduttori e degli isolanti.

Isolanti
Gli isolanti sono caratterizzati da un sistema di bande nel quale quella più alta occupata è completamente piena (*banda di valenza*) e quella successiva, completamente vuota (*banda di conduzione*), si trova separata da un intervallo proibito talmente esteso da non poter essere superato se non sottoponendo il materiale a differenze di potenziale estremamente elevate.
La caratteristica di un isolante è quindi quella di possedere una banda di valenza completamente satura separata dalla banda di conduzione vuota da un intervallo di energia proibito molto maggiore della tipica energia termica. In tali condizioni la temperatura non è in grado di promuovere un elettrone nella banda superiore che è vuota e dunque, in presenza di un campo elettrico, non si ha passaggio di coerente. Un tipico isolante è il diamante in cui l'intervallo di energia proibito è circa duecento volte l'energia termica a temperatura ambiente. Alcuni fisici separano gli isolanti dai semiconduttori ponendo arbitrariamente pari a 4 eV le dimensioni energetiche della zona proibita.

semiconduttori
Sono semiconduttori elementi come il silicio ed il germanio che presentano una banda piena ed un intervallo di banda (zona proibita) con un valore non eccessivamente alto, tale comunque da poter essere superato fornendo adeguate quantità di energia al cristallo.
E' questo il motivo per cui nei semiconduttori la resistenza al passaggio di corrente elettrica diminuisce all'aumentare della temperatura. Le proprietà di semiconduttori o di isolanti dipendono quindi dall'intevallo (*gap*) tra la banda di valenza e quella di conduzione.

I semiconduttori hanno bassa conducibilità elettrica a temperatura ambiente, ma questa aumenta fortemente all'aumentare della temperatura. Il livello di Fermi si posiziona tipicamente tra la banda di valenza e quella di conduzione. All'aumentare della temperatura la distribuzione di Fermi-Dirac si modifica aumentando la probabilità che gli elettroni possiedano energia sufficiente a popolare la banda di conduzione.

Semiconduttori con particolari caratteristiche si possono costruire attraverso il processo di **drogatura**, aggiungendo ad un semiconduttore piccole percentuali di impurezze. Ad esempio mescolando al silicio piccole, ma ben definite quantità di arsenico o di gallio.
La drogatura con arsenico è detta di **tipo n** (negativa) in quanto viene aggiunto un elemento chimico che presenta la stessa configurazione superficiale del silicio più un elettrone. Gli elettroni in più vanno a disporsi nella banda superiore e sono disponibili per la conduzione.

La drogatura con gallio viene detta di **tipo p** (positiva) in quanto viene aggiunto un elemento chimico che presenta la stessa configurazione superficiale del silicio meno un elettrone. Gli elettroni in meno

creano delle **lacune** elettroniche nella banda più superficiale del silicio creando le premesse per la conduzione.

7.6 Legami intermolecolari e forze di van der Waals

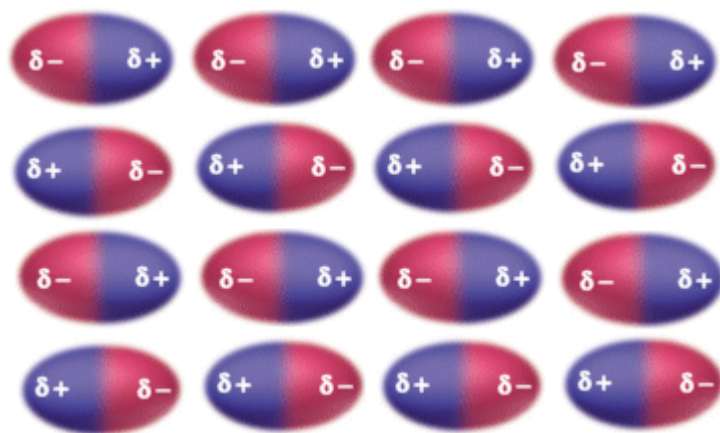
L'esistenza di aggregati di materia allo stato solido e liquido ci induce a ritenere che esistano delle forze anche tra molecole neutre in grado di legarle. Tali forze si producono sia tra molecole polari che tra molecole apolari e sono conosciute come *forze di van der Waals*. Le forze o interazioni di van der Waals, note anche come **interazioni di non legame** o **legami deboli** (definizione ambigua poichè in fisica le interazioni deboli sono una delle quattro forze fondamentali di natura), hanno un'intensità (0.1 - 10 kJ mol^{-1}) che è mediamente di circa due ordini di grandezza inferiore all'intensità di un legame covalente o ionico (100 - 1000 kJ mol^{-1}). Inoltre tali forze hanno un raggio d'azione estremamente breve, indebolendosi rapidamente all'aumentare della distanza.
L'energia di tali legami è infatti inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza che separa le particelle interagenti ($E \propto 1/r^6$), mentre le forze di van der Waals decrescono secondo la settima potenza della distanza ($F_{vdW} \propto 1/r^7$).

Esistono tre tipi di forze di van der Waals:
1) Forze di Keesom tra molecole polari
2) Forze di Debye tra molecole polari e molecole apolari
3) Forze di London tra molecole apolari

7.6.1 Forze di Keesom o interazioni dipolo-dipolo (effetto di orientazione)

Le molecole polari, o **dipoli permanenti** (molecole dotate di un momento di dipolo μ), esercitano naturalmente una reciproca attrazione elettrostatica. Quando le molecole dipolari si avvicinano tendono infatti a disporsi con i poli di carica opposta l'uno di fronte all'altro, al fine di rendere minima l'energia potenziale del sistema (configurazione di maggior stabilità). In tal modo si verifica un'attrazione elettrostatica tra i poli opposti, detta **interazione dipolo-dipolo**.

Le forze di Keesom agiscono dunque tramite un **effetto di orientazione**.

Le interazioni dipolo-dipolo non sono molto efficienti finché le molecole si trovano allo stato aeriforme poiché le distanze intermolecolari sono troppo elevate. Finché la temperatura è sufficientemente elevata e/o la pressione bassa, l'energia cinetica media dei dipoli è in grado di vincere tali interazioni, mantenendo la sostanza allo stato aeriforme. Ma all'abbassarsi della temperatura e/o all'aumentare della pressione, le distanze intermolecolari diminuiscono e l'energia cinetica media delle molecole finisce per diventare minore delle interazioni dipolari. In queste condizioni tali forze sono in grado di mantenere adese le molecole favorendo il passaggio ad una fase condensata (liquida o solida). Inizialmente si ha il passaggio allo stato liquido e, se la temperatura scende ulteriormente (o la pressione aumenta), le forze di Keesom sono in grado di bloccare le molecole in posizioni di equilibrio all'interno di un reticolato solido.

Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari allo stato solido

Le interazioni dipolo-dipolo sono ovviamente tanto più intense quanto maggiore è il momento di dipolo μ ed iniziano a diventare importanti per valori di μ superiori ad 1 D. La loro intensità decresce all'aumentare della temperatura, poiché una maggior agitazione termica interferisce con l'allineamento dei dipoli.
Per due dipoli liberi di ruotare (liquido o aeriforme) di momento μ_1 ed μ_2 a distanza **r** l'energia di Keesom è

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3kT}\left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \frac{1}{r^6}$$

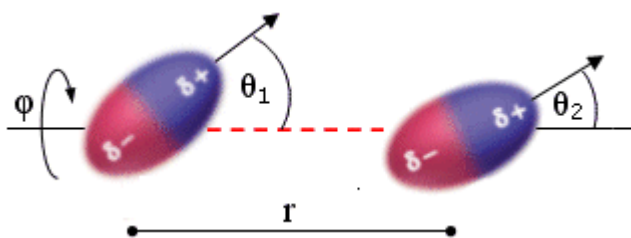
con
k = costante di Boltzmann = 1,38 10^{-23} J K^{-1}
ε_o = costante delettrica del vuoto = 8,854 10^{-12} C2 m^{-2} N^{-1}
T = temperatura assoluta
Ad esempio, a 25°C l'energia di interazione per una coppia di molecole con μ = 1 D (= 3,336 10^{-30} C m) alla distanza di 0.3 nm (= 3 10^{-10} m) è di

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3kT}\left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \frac{1}{r^6} = -\frac{2}{3\left(1,38 \cdot 10^{-23}\right)298} \cdot \frac{\left(3,336 \cdot 10^{-30}\right)^4}{\left(4 \cdot 3.14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}\right)^2} \cdot \frac{1}{\left(3 \cdot 10^{-10}\right)^6} = -2,22 \cdot 10^{-22}\, J$$

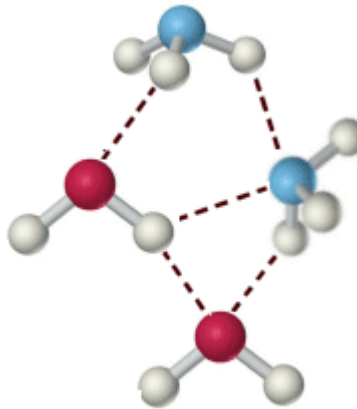
L'energia di Keesom per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro N = 6.022 10^{23} mol^{-1}.

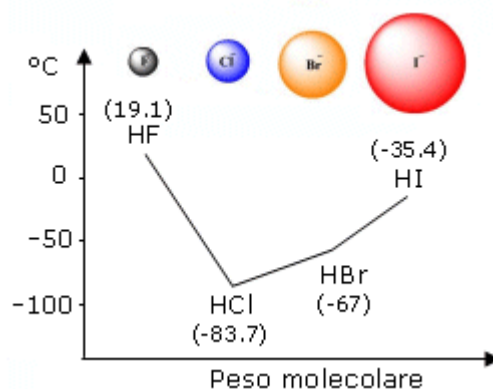
- 2,22 10^{-22} x 6.022 10^{23} = - 1340 J mol^{-1} = - 1,34 kJ mol^{-1}

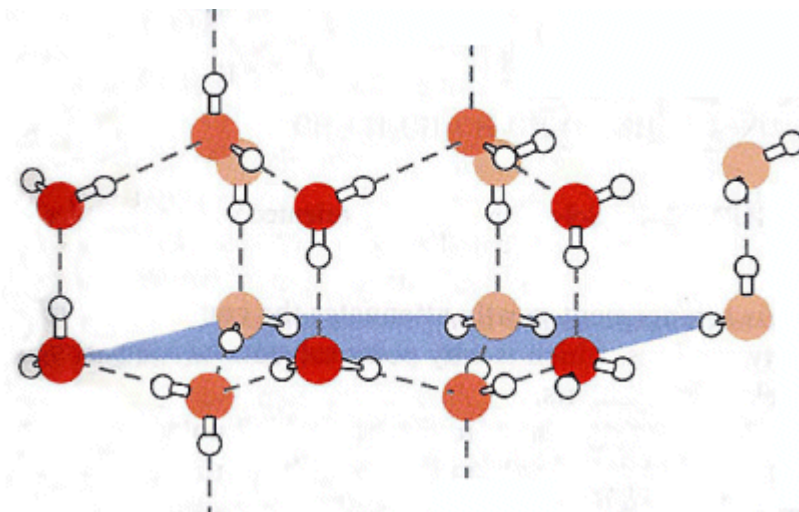
Per due dipoli stazionari (all'interno di un solido) l'energia di Keesom risulta inversamente proporzionale alla terza potenza della distanza r e dipende dall'orientazione reciproca (angoli θ e φ).

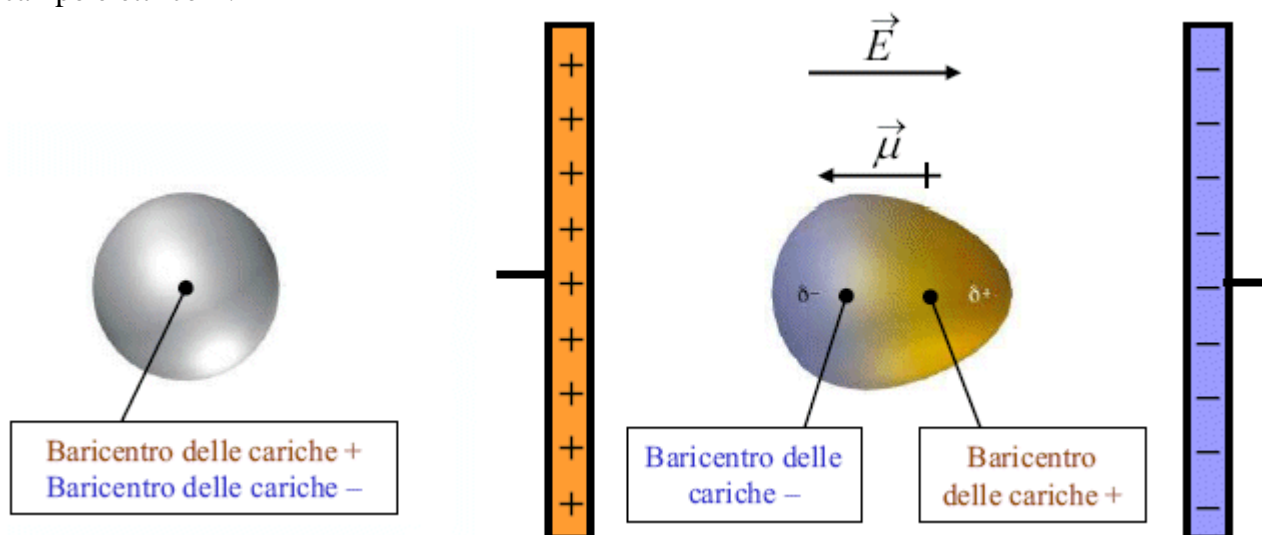
$$E_{Keesom} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \left(\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\right)$$

Quando il dipolo è costituito da un atomo di idrogeno legato con legame covalente fortemente polare ad un elemento molto elettronegativo (F, O, N), il legame dipolo-dipolo è particolarmente intenso e viene

chiamato **legame a idrogeno** (o **ponte idrogeno**). I legami a idrogeno presentano energie tipiche superiori (20 – 50 $kJmol^{-1}$) rispetto ai normali legami dipolo-dipolo.

Il legame a idrogeno viene rappresentato con una breve linea tratteggiata che unisce l'idrogeno di una molecola con l'elemento elettronegativo di un'altra.
Tipici composti in grado di dare intensi legami a idrogeno sono l'acido fluoridrico HF, l'acqua H_2O e l'ammoniaca NH_3.

Legami a idrogeno tra molecole d'acqua e ammoniaca

L'esistenza di tale legame aumenta notevolmente la coesione interna tra le molecole, al punto da riflettersi in modo evidente su alcune proprietà fisiche delle sostanze interessate.
Ad esempio tutti i composti le cui molecole sono interessate dai legami a idrogeno presentano temperature di ebollizione e capacità termiche particolarmente elevate.
Se infatti forniamo calore ad una sostanza produciamo un aumento della sua energia cinetica media ($\frac{1}{2}mv^2$). E' allora evidente che a parità di calore fornito l'aumento di velocità sarà minore per le molecole più massicce. Poiché inoltre una sostanza è in grado di passare allo stato di vapore quando le sue molecole sono sufficientemente veloci, dobbiamo attenderci che la temperatura di ebollizione di un composto sia tanto maggiore quanto maggiore è il suo peso molecolare.
Tale previsione è verificabile osservando ad esempio i composti dell'idrogeno con gli elementi del VII gruppo A, dove il punto di ebollizione diminuisce costantemente al diminuire del peso molecolare, con la notevole eccezione dell'acido fluoridrico.

In questo caso infatti, nonostante il basso peso molecolare, la temperatura di ebollizione risulta particolarmente elevata in quanto per poter passare allo stato di vapore le molecole devono possedere un'energia cinetica molto elevata per rompere i legami a idrogeno che le tengono adese.

La presenza del legame a idrogeno spiega anche perchè il ghiaccio sia meno denso dell'acqua. Infatti quando l'acqua si solidifica i legami a idrogeno tendono a bloccare le molecole in una struttura esagonale ordinata che risulta meno densa della struttura disordinata caratteristica dell'acqua liquida.

7.6.2 Forze di Debye o interazioni dipolo permanente-dipolo indotto (effetto di induzione)

Le forze di Debye si originano tra molecole polari e molecole apolari. Per comprendere tali interazioni è necessario esaminare ciò che accade ad una molecola (o un atomo) apolare quando viene posta in un campo elettrico E.

a) molecola non polarizzata **b) Polarizzazione in un campo elettrico E**

La nuvola elettronica della molecola viene deformata ed attratta dal polo positivo. Il campo elettrico induce dunque una separazione di carica con formazione di un **dipolo indotto**. L'intensità del momento di dipolo indotto μ è direttamente proporzionale all'intensità E del campo elettrico applicato.

$$\mu = \alpha E$$

La costante di proporzionalità α è detta **polarizzabilità.** Il valore della polarizzabilità è caratteristico per ciascun atomo o molecola ed è una misura della facilità con cui la nuvola elettronica può essere deformata (polarizzata) da un campo elettrico.

L'unità di misura della polarizzabilità nel Sistema Internazionale è $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$.
Spesso invece della polarizzabilità si usa il **volume di polarizzabilità *α'***, definito da:

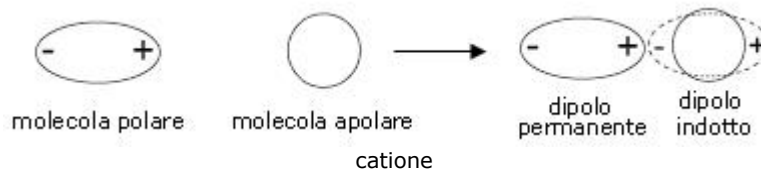
$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_o}$$

dove ε_o è la costante dielettrica del vuoto.

α' ha le dimensioni di un volume. L'unità di misura utilizzata nella pratica comune per esprimere il suo valore è il cm^3 o $Å^3$.

La polarizzabilità dipende dalla forza con cui gli elettroni esterni sono vincolati al nucleo (minore è l'energia di ionizzazione, maggiore è la polarizzabilità). In altre parole, la nuvola elettronica è tanto più facilmente polarizzabile quanto minore è la forza di attrazione che il nucleo esercita su di essa. La polarizzabilità aumenta all'aumentare della massa e delle dimensioni della molecola.

- All'aumentare della massa aumenta infatti il numero di elettroni. La carica nucleare risulta pertanto maggiormente schermata dai gusci elettronici più interni. Questo effetto di schermatura permette agli elettroni superficiali di "sentire" in misura minore la carica del loro nucleo e di risultare quindi meno legati.
- All'aumentare del volume aumenta la distanza degli elettroni più esterni dal nucleo e diminuisce di conseguenza la forza attrattiva su di essi esercitata dal nucleo.

Quando una molecola polare si avvicina ad una non polare induce in quest'ultima un dipolo eletrico di minore intensità (**effetto di induzione**) che perdura fintanto che le due molecole restano vicine. Si genera così un'attrazione **dipolo permanente-dipolo indotto** . L'intensità è proporzionale al momento del dipolo permanente μ che induce la polarizzazione e alla polarizzabilità α della seconda molecola.

Per un dipolo di momento μ ed una molecola apolare di polarizzazione α a distanza **r** l'energia di Debye è

$$E_{Debye} = -\frac{\mu^2 \cdot \alpha'}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{r^6}$$

con ε_o = costante delettrica del vuoto = 8,854 10^{-12} C^2 m^{-2} N^{-1}

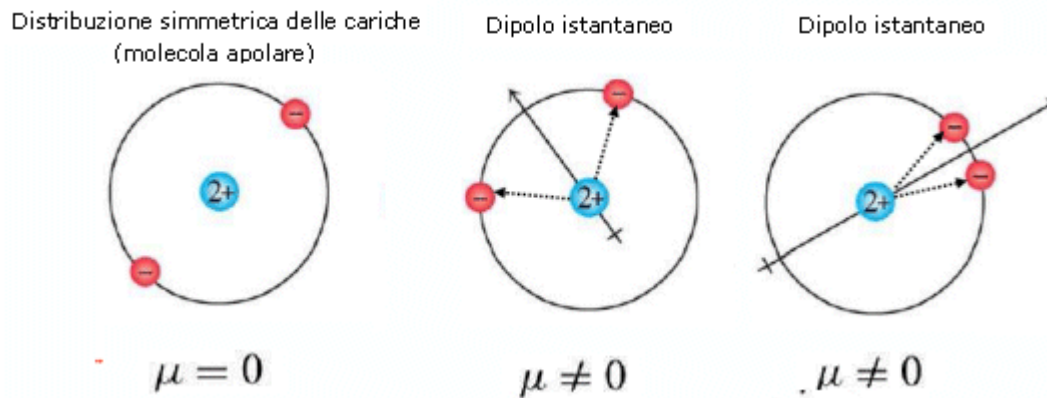
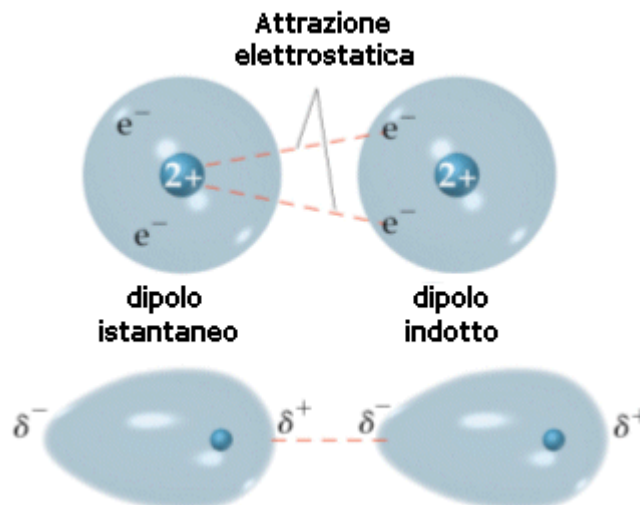
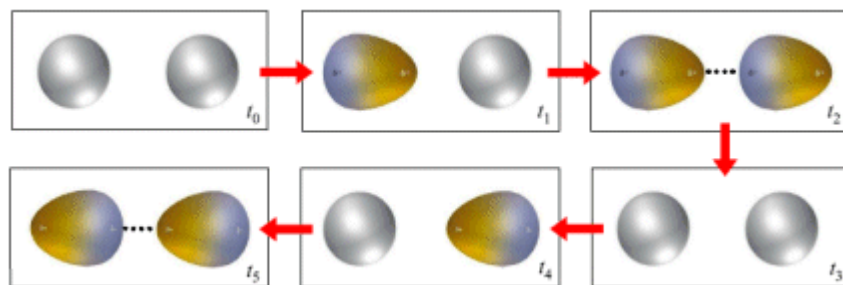
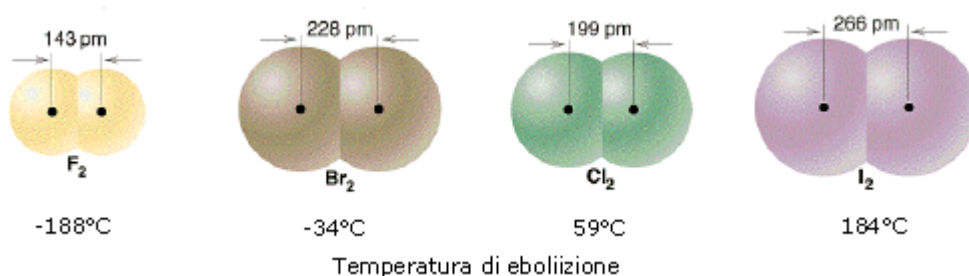
Ad esempio, a 25°C l'energia di interazione per un dipolo (ad esempio HCl) con μ = 1 D (= 3,336 10^{-30} C m) ed una molecola apolare (ad esempio il benzene) con polarizzazione α' = 10^{-23} cm^3 (= 10^{-29} m^3) alla distanza di 0.3 nm (= 3 10^{-10} m) è di

$$E_{Debye} = -\frac{\mu^2 \cdot \alpha'}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{\left(3{,}336 \cdot 10^{-30}\right)^2 \cdot \left(10^{-29}\right)}{4 \cdot 3.14 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{\left(3 \cdot 10^{-10}\right)^6} = 1{,}37 \cdot 10^{-21}\, J$$

L'energia di Debye per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro N= 6.022 10^{23} mol^{-1}.

$$- 1{,}37\ 10^{-21} \times 6.022\ 10^{23} = - 820\ J\ mol^{-1} = - 0{,}82\ kJ\ mol^{-1}$$

7.6.3 Forze di London o interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto (effetto di dispersione)

Se anche le molecole perfettamente apolari come O_2 e Cl_2 sono in grado di liquefare e solidificare a temperature superiori allo zero assoluto, evidentemente devono esistere anche per tali sostanze delle forze intermolecolari, seppur molto deboli, in grado di vincere l'agitazione termica.
Si ritiene che tali forze, dette forze di London o **forze di dispersione**, siano dovute a fluttuazioni temporanee e casuali nella distribuzione di densità degli orbitali. In una molecola apolare la nuvola elettronica è "in media" distribuita in modo omogeneo, ma in un determinato istante questo può non essere vero e gli elettroni possono casualmente e temporaneamente essere addensati a formare un **dipolo istantaneo** (o **dipolo momentaneo** o **dipolo temporaneo**).

Piccole fluttuazioni nella distribuzione delle nuvole elettroniche dovrebbero essere dunque in grado di produrre momentanee polarità anche nelle molecole apolari capaci di indurre nelle molecole adiacenti polarità di segno contrario (**dipolo indotto**), creando in definitiva le condizioni per un'attrazione reciproca.

Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un momento di dipolo elettrico istantaneo variabile nel tempo e mediamente nullo. Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei "dipoli indotti" variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.

L'intensità delle forze di London dipende ovviamente solo dalla polarizzabilità α delle molecole. Molecole più grandi e massicce (con elettroni superficiali meno legati) risentono in misura maggiore delle forze di London. Ad esempio, a temperatura ambiente, mentre F_2 e Cl_2 sono gassosi, Br_2 è liquido e I_2 è solido.

Per due molecole apolari aventi polarizzazione α_1 ed α_2 a distanza **r** l'energia di London è

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\varepsilon_o)^2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

dove
I = hν è l'energia di ionizzazione
con
h = costante di Planck = $6.626\ 10^{-34}$ J s
ν = frequenza principale di assorbimento della molecola

Per due molecole identiche la relazione diventa

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \cdot \frac{I^2}{2I} \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{3}{4} \cdot (\alpha')^2 \cdot I \cdot \frac{1}{r^6}$$

Nel caso di due molecole di metano, ad esempio, con $\alpha' = 2.6 \cdot 10^{-30}$ m^3 e I = 7 eV (= $1,12 \cdot 10^{-18}$ J) l'energia di dispersione alla distanza di 0.3 nm (= $3 \cdot 10^{-10}$ m) è di

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \cdot (\alpha')^2 \cdot I \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{3}{4} \cdot \left(2,6 \cdot 10^{-30}\right)^2 \cdot \left(1,12 \cdot 10^{-18}\right) \cdot \frac{1}{\left(3 \cdot 10^{-10}\right)^6} = -7.79 \cdot 10^{-21}\, J$$

L'energia di London per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro N= $6.022\ 10^{23}$ mol^{-1}.

$$-7,79 \cdot 10^{-21} \times 6.022 \cdot 10^{23} = -4690 \text{ J mol}^{-1} = -4,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le forze di London sono universali, essendo presenti anche in tutti i tipi di atomi e molecole e, nella maggior parte dei casi, costituiscono la componente prevalente delle forze di van der Waals anche in molecole polari. Affinché le interazioni dipolo-dipolo (forze di Keesom) inizino ad essere significative prevalenti rispetto alle forze di London è infatti necessario che le molecole siano di piccole dimensioni (poco polarizzabili) ed abbiano un momento di dipolo superiore ad 1 D (esempi tipici sono l'acqua e l'ammoniaca). Le forze di induzione (forze di Debye) risultano invece per lo più trascurabili.

	μ (10^{-30} C m)	**α'** (10^{-30} m^3)	**En Ionizz.** (eV)	**Keesom** (orientazione) kJ mol^{-1} (%)	**Debye** (induzione) kJ mol^{-1} (%)	**London** (dispersione) kJ mol^{-1} (%)
Ar	0	1.63	15.4	0 (**0%**)	0 (**0%**)	4 (**100%**)
CO	0.40	1.99	14.3	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$ (**~0%**)	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$ (**~0%**)	5,62 (**99,9%**)
HCl	3.50	2.63	13.7	1,5 (**13%**)	0,23 (**2%**)	9,41 (**85%**)
HBr	2.67	3.61	13.3	0,49 (**3%**)	0,18 (**1%**)	17,2 (**96%**)
HI	1.40	5.44	12	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$ (**0,1%**)	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$ (**0,2%**)	35,2 (**99,7%**)
NH_3	4.87	2.26	16	6,6 (**44%**)	0,4 (**2%**)	8,11 (**54%**)
H_2O	6.17	1.59	18	15,7 (**76%**)	0,42 (**2%**)	4,52 (**22%**)
Valori calcolati a 25°C per una distanza intermolecolare di 0,3 nm (3 Å)						

7.6.4 Repulsione di van der Waals a corto raggio e potenziale di Lennard-Jones

In generale, l'interazione attrattiva totale fra molecole *neutre*, polari o apolari, denominata attrazione di van der Waals, dipende dal contributo delle interazioni descritte precedentemente, dipolare (di orientazione), di induzione e di dispersione. Dato che nella fase fluida tutte tre dipendono dall'inverso della sesta potenza della distanza si può esprimere unitariamente l'energia di attrazione come

$$E_{attr} = -\frac{A}{r^6}$$

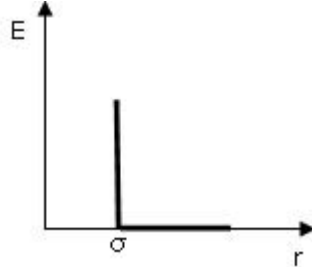
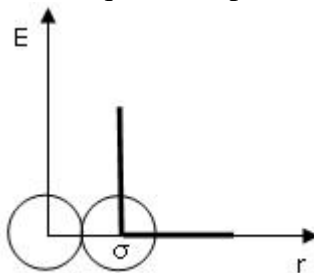
dove la costante di proporzionalità *A* dipende dalla natura delle molecole interagenti.

Le forze di attrazione di van der Waals prevalgono alle distanze intermolecolari maggiori. Esse hanno un range compreso fra qualche Å ed un centinaio di Å.
A distanze inferiori di qualche Å entrano tuttavia in gioco forze repulsive. L'effetto repulsivo a corto raggio, chiamata **repulsione sterica** o **repulsione di van der Waals**, si genera tra i nuclei che, a distanze piccole, non sono più ben schermati dagli elettroni, e fra gli elettroni stessi, soggetti a una forza repulsiva che si genera quando due o più di essi tendono ad occupare gli stessi numeri quantici, in opposizione al principio di Pauli.

Tali forze repulsive, caratterizzate da un raggio d'azione molto breve, crescono rapidamente all'avvicinarsi delle molecole. Il calcolo delle interazioni tra coppie di molecole a brevi distanze presenta notevoli difficoltà. Per esse non esiste infatti un'equazione ricavata teoricamente che le descriva e ci si affida quindi ad alcune funzioni potenziali empiriche. E' richiesto solo che esse tendano a zero per *r* che tende all'infinito più velocemente del termine r^6.

Una drastica approssimazione, che in qualche caso si adotta per semplificare la trattazione, consiste nell'assumere per le repulsioni a corto raggio la forma

$$E = 0 \quad \text{per} \quad r > \sigma$$
$$E = \infty \quad \text{per} \quad r \leq \sigma$$

note come **repulsioni a sfera rigida (***hard-sphere***)**.

dove σ, detto **diametro di collisione**, è il diametro della sfera che approssima l'atomo o la molecola. È la distanza di massimo avvicinamento di due molecole e dunque la distanza che separa i due nuclei quando le molecole urtano ed al di sotto della quale la repulsione diventa infinita (impenetrabilità).

Per determinare σ si utilizza spesso la somma dei raggi di van der Waals delle molecole interagenti.

Una approssimazione migliore e molto utilizzata rispetto al modello a sfera rigida è quella di Lennard-Jones in cui la parte repulsiva ha una dipendenza da r^{12}

$$E_{rep} = \frac{B}{r^{12}}$$

dove la costante di proporzionalità B dipende, ancora una volta, dalla natura delle molecole. La repulsione cresce inversamente alla distanza r fra gli atomi elevata alla dodicesima potenza, cioè molto bruscamente. Non esistono argomenti teorici in favore dell'esponente 12, che è stato scelto solo per convenienza di calcolo (essendo il quadrato del termine r^6).

Per ottenere l'energia netta dell'interazione intermolecolare si sommano le energie di repulsione e di attrazione viste precedentemente

$$E = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

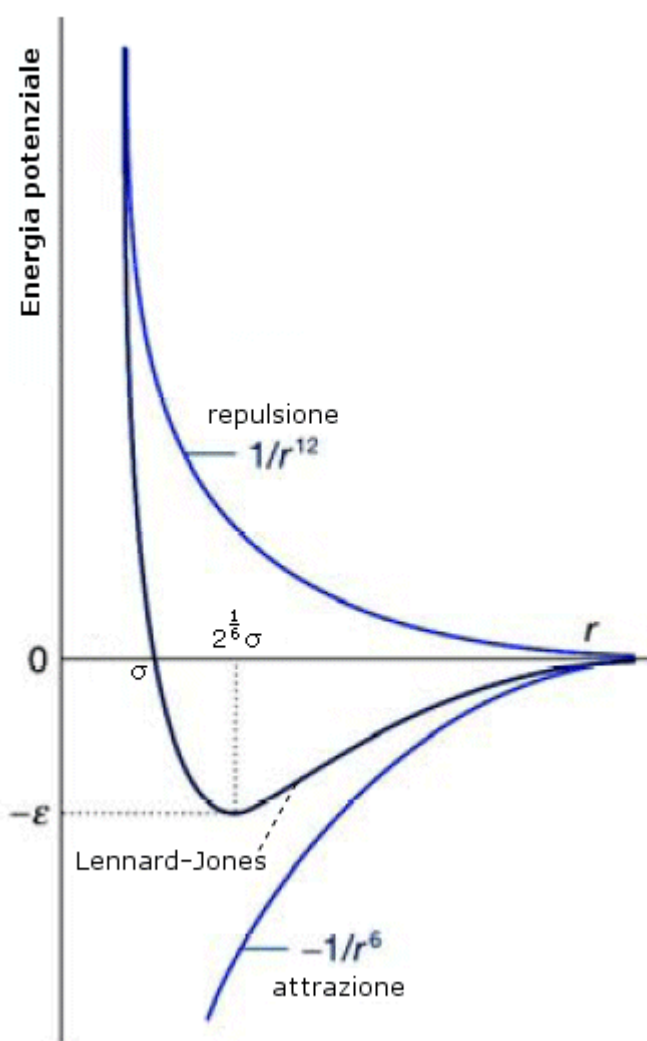
Questa relazione si scrive solitamente nella forma del potenziale di Lennard-Jones

$$E_{LJ} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

in cui compaiono i parametri σ e ε, il cui valore dipende dal tipo di atomi.
Il primo (σ) ha le dimensioni di una lunghezza ed è la distanza alla quale il potenziale si annulla.
Il secondo (ε) ha le dimensioni di un'energia e rappresenta la profondità della buca di potenziale e dunque l'**energia di interazione** intermolecolare.

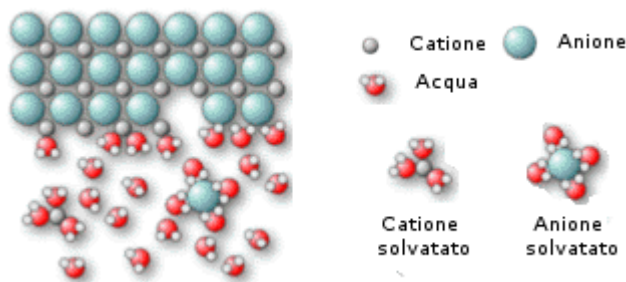
I due parametri possono essere messi in relazione rispettivamente con il diametro atomico e con la massima energia di attrazione tra una coppia di molecole. Se A e B sono molecole diverse, si definisce

$$\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \qquad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}\ .$$

Il potenziale di Lennard-Jones è particolarmente adatto per simulazioni di gas nobili

7.6.5 Interazioni tra ioni e molecole neutre

Un particolare tipo di interazioni intermolecolari possono essere considerate quelle che si manifestano tra ioni e molecole neutre, sia polari che apolari. L'intensità di tali interazioni è superiore a quella delle forze di van der Waals ((0.1 - 10 kJ mol^{-1}), ma inferiore alle forze di legame (covalente, ionico e metallico) ed è dell'ordine di 10^1- 10^2 kJ mol^{-1}.

- *Interazione Ione-Dipolo permanente*

Questa interazione è all'origine della solubilità delle sostanze ioniche in acqua. Durante il processo di *idratazione* (solvatazione) il catione attrae l'estremità negativa dei dipoli dell'acqua, l'anione l'estremità positiva. Il numero di molecole di acqua legate, denominato numero di idratazione dello ione, è direttamente proporzionale alla carica dello ione e inversamente proporzionale alla sua dimensione. Ioni piccoli come Li^+, Na^+, F^-, OH^- sono capaci di legare molecole di acqua nella prima sfera di idratazione e producono ordine anche oltre questa sfera, per questo si chiamano ioni strutturanti. Uno solido si scioglie se la sua energia reticolare è inferiore dell'energia di idratazione. I valori caratteristici di intensità di queste interazioni cadono nell'intervallo 40-600 kJ mol^{-1}.

L'energia di interazione fra uno ione avente carica *q* e un dipolo permanente μ, libero di ruotare (e quindi in fase fluida), ad una distanza *r* è

$$E = -\frac{1}{6kT}\left(\frac{Q\cdot\mu}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \frac{1}{r^4}$$

dove, al solito, il segno negativo indica che l'interazione è attrattiva, con
k = costante di Boltzmann = 1,38 10^{-23} J K^{-1}
ε_o = costante delettrica del vuoto = 8,854 10^{-12} C2 m^{-2} N^{-1}
T = temperatura assoluta

Ad esempio, a 25°C l'energia di interazione per uno ione monovalente (Q = 1,602 10^{-19} C) ed una molecola d'acqua con μ = 1,85 D (= 6,17 10^{-30} C m) alla distanza di 0.3 nm (= 3 10^{-10} m) è di

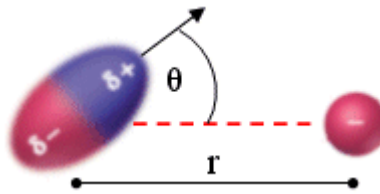
$$E = -\frac{1}{6kT}\left(\frac{Q\cdot\mu}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \frac{1}{r^4} =$$

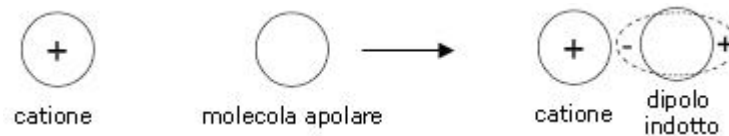
$$= -\frac{1}{6(1{,}38\cdot 10^{-23})298}\cdot\left(\frac{1{,}602\cdot 10^{-19}\cdot 6{,}17\cdot 10^{-30}}{4\cdot 3.14\cdot 8{,}854\cdot 10^{-12}}\right)^2\cdot\frac{1}{(3\cdot 10^{-10})^4} = -3{,}95\cdot 10^{-19}\,J$$

L'energia di interazione per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro N = 6.022 10^{23} mol^{-1}.

- 3,95 10^{-19} x 6.022 10^{23} = - 238000 J mol^{-1} = - 238 kJ mol^{-1}

Per un dipolo stazionario l'energia di interazione con uno ione risulta inversamente proporzionale alla seconda potenza della distanza r e dipende dall'orientazione (angolo θ).

$$E = -\frac{(Q\cdot\mu)\cdot\cos\theta}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{1}{r^2}$$

- *Interazione Ione-Dipolo indotto*

Il campo elettrostatico di uno ione è in grado di polarizzare un atomo o una molecola neutra ed apolare presente nelle vicinanze deformando la sua nuvola elettronica superficiale e generando un dipolo indotto, che subisce di conseguenza un'attrazione da parte della specie ionica.

L'intensità di questa interazione dipende dalla carica (Q) dello ione, dalla polarizzabilità (α) della molecola (o dell'atomo) apolare e decresce con la quarta potenza della distanza (r).

$$E = -\frac{Q^2 \cdot \alpha'}{2(4\pi\varepsilon_o)} \cdot \frac{1}{r^4}$$

Ad esempio, a 25°C l'energia di interazione per uno ione monovalente (Q = 1,602 10^{-19} C) ed una molecola di tetraclorometano CCl_4 con volume di poarizzabilità $\alpha' = 10.5 \cdot 10^{-30}$ m^3, alla distanza di 0.3 nm (= 3 10^{-10} m) è di

$$E = -\frac{Q^2 \cdot \alpha'}{2(4\pi\varepsilon_o)} \cdot \frac{1}{r^4} = -\frac{(1{,}602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10{,}5 \cdot 10^{-30}}{2(4 \cdot 3.14 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12})} \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^4} = -1{,}50 \cdot 10^{-19}\, J$$

L'energia di interazione per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro N = 6.022 10^{23} mol^{-1}.

$$-1{,}50\ 10^{-19} \times 6.022\ 10^{23} = -\ 90100\ J\ mol^{-1} = -\ 90{,}1\ kJ\ mol^{-1}$$

Si tenga presente che: un dipolo indotto si origina sempre nell'interazione tra uno ione ed una molecola (sia essa polare o no). Se la molecola è polare, la forza di attrazione dovuta all'interazione ione-dipolo indotto si somma a quella dovuta all'interazione ione-dipolo permanente.

In conclusione si riportano i diversi tipi di legami intermolecolari e si confrontano con i legami interatomici covalente e ionico:

Tipo di interazione		$F(r)$	Energia tipica (kJ mol^{-1})	Esempio
Ione-specie neutra	Ione-Dipolo permanente	r^{-4}	50-500	Na^+ $(H_2O)_n$
	Ione-Dipolo indotto		10-100	Na^+ C_6H_6
tra specie neutre (van der Waals)	Dipolo perm-Dipolo perm	r^{-6}	0.5-15	SO_2 SO_2
	Dipolo permanente-Dipolo indotto		0.4-4	HCl C_6H_6
	Dipolo istantaneo-Dipolo indotto		4-40	CH_4 CH_4
	Legame a idrogeno	-	4-40	$H_2O\cdots HOCH_3$
Ione-Ione	Legame ionico	r^{-1}	40-400	Na^+ Cl^-
Atomo-Atomo	Legame covalente	-	200-800	H–H

8 Costruzione dei composti e nomenclatura chimica

Per costruire correttamente la maggior parte dei composti chimici è sufficiente conoscere alcune semplici regole. Fondamentale è a questo proposito il concetto di numero di ossidazione di un elemento (nox) o stato di ossidazione (stox).

8.1 Numero di ossidazione (nox) o stato di ossidazione (stox)

Si definisce numero di ossidazione la carica, reale o formale, che acquista un atomo quando si assegnano convenzionalmente gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo.

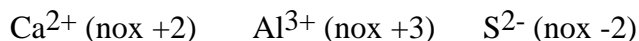
La carica è reale nei composti ionici ed in tal caso coincide con il numero di cariche portate dallo ione.
Ad esempio nel cloruro di sodio NaCl, costituito da uno ione sodio Na^+ e da uno ione cloro Cl^-, il sodio presenta nox +1, mentre il cloro presenta nox -1.

La carica è formale nei composti covalenti. Ad esempio nell'acqua H_2O, gli elettroni di legame vengono assegnati all'ossigeno più elettronegativo, il quale assume perciò convenzionalmente 2 cariche negative e presenta nox -2. Ciascuno dei due idrogeni presenta quindi nox +1.

Ciascun elemento chimico può presentare più di un numero di ossidazione. Vengono date di seguito alcune regole convenzionali per l'attribuzione dei numeri di ossidazione.

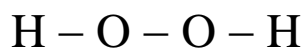
1) il nox delle sostanze elementari (H_2, O_2, Na, Cu etc) è sempre zero poiché ci troviamo di fronte ad atomi di uno stesso elemento, aventi perciò la stessa elettronegatività.
Più in generale quando in una molecola due atomi di uno stesso elemento si uniscono con legame covalente, gli elettroni di legame non vanno attribuiti a nessuno dei due atomi.

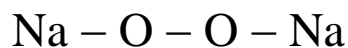
2) Il nox di uno ione è pari alla sua carica

Ca^{2+} (nox +2) Al^{3+} (nox +3) S^{2-} (nox -2)

3) L'idrogeno presenta sempre nox +1 tranne che negli **idruri**, composti in cui si lega direttamente con i metalli alcalini e alcalino-terrosi che risultano essere gli unici elementi più elettropositivi dell'idrogeno. In tali composti l'idrogeno ha dunque nox -1.
Gli idruri si scrivono sempre facendo seguire al simbolo del metallo il simbolo dell'idrogeno.
idruro di sodio NaH, idruro di calcio CaH_2 etc

4) L'ossigeno ha sempre nox -2 tranne che nei perossidi dove presenta nox -1. I perossidi sono composti dove l'ossigeno impegna uno dei suoi due elettroni per legarsi ad un altro atomo di ossigeno. secondo quanto previsto dalla regola numero 1 in questo caso gli elettroni del legame tra atomi uguali non vanno attribuiti, mentre viene attribuito all'ossigeno l'altro elettrone utilizzato per legarsi ad altri elementi

perossido di idrogeno o acqua ossigenata H_2O_2

$$H – O – O – H$$

perossido di sodio Na_2O_2

$$Na – O – O – Na$$

perossido di magnesio MgO_2

5) il fluoro, essendo l'elemento più elettronegativo della tabella periodica, ed avendo bisogno di un solo elettrone per raggiungere l'ottetto, ha sempre nox -1

6) Gli altri elementi del VII gruppo A hanno anch'essi nox -1, tranne quando si legano con elementi più elettronegativi, come ad esempio l'ossigeno, in tal caso presentano nox positivi.

7) In generale il nox più elevato di un elemento corrisponde al numero d'ordine del gruppo cui appartiene. Così gli elementi del primo gruppo presentano nox +1, quelli del secondo +2, quelli del terzo +3 e così via fino agli elementi del settimo gruppi che presentano come nox più elevato +7.

8) sempre in generale, quando un elemento presenta più di un nox, il valore di quest'ultimo diminuisce di 2 unità alla volta.
Così gli elementi del VII gruppo oltre al nox +7 possono presentare nox +5, +3, +1, -1.
gli elementi del VI gruppo oltre al nox + 6 possono presentare nox +4, +2, -2.

9) In una specie chimica neutra la somma dei nox di tutti gli atomi che la compongono deve sempre essere nulla.

10) In uno ione poliatomico la somma dei nox dei diversi atomi deve sempre essere pari alla carica totale dello ione.

Le ultime due regole ci permettono, partendo da una formula chimica, di calcolare il numero di ossidazione incognito della maggior parte degli elementi.

Ad esempio per calcolare il numero di ossidazione dello zolfo nell'anidride solforica SO_2, procediamo come segue: ciascun atomo di ossigeno presenta nox -2; complessivamente i due atomi presentano nox -4; affinché la somma dei nox sia zero lo zolfo deve presentare nox + 4.

Calcoliamo il nox del carbonio nello ione poliatomico HCO_3^-: i tre atomi di ossigeno presentano complessivamente nox - 6, l'idrogeno presenta nox + 1. Sommando il nox degli ossigeni e dell'idrogeno si ottiene - 5. Affinché la somma di tutti i nox dia la carica complessiva dello ione -1, il carbonio deve presentare nox +4.

La conoscenza dei numeri di ossidazione ci permette di costruire in modo semplice i principali composti chimici.

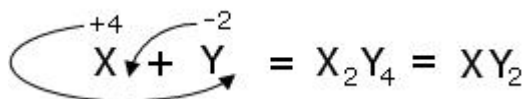
8.2 Regole per la costruzione dei composti binari

I composti binari sono formati da due soli elementi chimici.
Convenzionalmente si scrivono ponendo per primo l'elemento meno elettronegativo, seguito dall'elemento più elettronegativo.
Il simbolo di ciascun elemento è seguito da un numero a pedice, detto **indice**, che indica quanti atomi di quell'elemento sono presenti nel composto.
Gli indici sono apposti in modo tale che, sommando i rispettivi nox, la molecola risulti neutra.
Per calcolare gli indici in modo semplice è sufficiente utilizzare il nox del primo elemento come indice del secondo e viceversa.

Ad esempio se vogliamo scrivere la formula di un composto binario formato da un elemento A il cui numero di ossidazione sia +2 e da un composto B il cui numero di ossidazione sia -3, otterremo

$$\overset{+2}{A} + \overset{-3}{B} = A_3B_2$$

Si noti che l'elemento con il numero di ossidazione negativo (il più elettronegativo) è stato scritto per secondo.
Tale metodo di costruzione dei composti binari garantisce la neutralità della molecola.
Infatti nella molecola sono presenti 3 atomi di A per un totale di 6 cariche positive e 2 atomi di B per un totale di 6 cariche negative.
Qualora dopo aver calcolato gli indici questi risultino divisibili per uno stesso numero, gli indici vanno semplificati, tranne alcuni casi particolari (vedi ad esempio alcuni perossidi).

Ad esempio se vogliamo costruire un composto binario partendo dagli elementi X con numero di ossidazione +4 e Y con numero di ossidazione -2, si otterrà

$$\overset{+4}{X} + \overset{-2}{Y} = X_2Y_4 = XY_2$$

Fanno eccezione alcuni composti, la cui formula è necessario conoscere, come ad esempio il perossido di idrogeno, H_2O_2, in cui gli indici non vanno semplificati.

8.3 Principali composti binari

8.3.1 Idruri

Sono composti dell'idrogeno con metalli più elettropositivi. In tali composti l'idrogeno presenta nox -1 (ione idruro H^-) e quindi nella formula va scritto per secondo.
Gli idruri dei metalli alcalini (I gruppo A) che presentano nox +1, hanno formula generale

$$MeH$$

Ad esempio idruro di potassio, KH

Gli idruri dei metalli alcalino terrosi (II gruppo A), che presentano tutti nox +2, hanno formula generale

$$MeH_2$$

Ad esempio idruro di calcio, CaH_2.

Il loro nome è formato dal termine "**idruro**" seguito dal nome del metallo

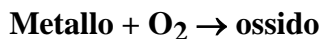
8.3.2 Perossidi

Sono composti in cui è presente il gruppo perossido (– O – O –) unito ad elementi più elettropositivi.
Nei perossidi ciascun atomo di ossigeno presenta nox -1.
Il loro nome è formato dalla parola "**perossido**" seguito dal nome dell'elemento legato.

Ad esempio
Perossido di idrogeno H_2O_2, perossido di bario BaO_2.

8.3.3 Ossidi

Sono composti in cui un metallo si lega con l'ossigeno (nox -2).
Si formano per la reazione di un metallo con l'ossigeno

Metallo + $O_2 \rightarrow$ ossido

La reazione è rapida con i metalli dei primi gruppi, che presentano forte carattere metallico, più lenta con gli altri metalli.

Il loro nome è formato dalla parola "**ossido**" seguito dal nome del metallo.

I gruppo A — Li_2O, Na_2O, K_2O etc

II gruppo A — BeO, MgO, CaO etc

III gruppo A — il boro è un semimetallo Al_2O_3, Ga_2O_3 etc

IV gruppo A

Gli unici metalli sono stagno e piombo che presentano nox +2 e +4, formando con l'ossigeno due tipi di ossidi. In tal caso il composto a nox maggiore prende la desinenza **-ico**, quello a nox minore prende la desinenza **-oso**.

Stagno (+2, +4)	ossido stannoso SnO	ossido stannico SnO_2
Piombo (+2, +4)	ossido piomboso PbO	ossido piombico PbO_2.

Il minio (antiruggine) Pb_3O_4, viene considerato un ossido salino o piombato piomboso $(Pb^{2+})_2PbO_4^{4-}$

Principali ossidi dei gruppi B

I gruppo B

Rame (nox +1, +2)	ossido rameoso Cu_2O,	ossido rameico CuO
Argento (+1)	ossido d'argento Ag_2O	
Oro (+1,+3)	ossido auroso Au_2O,	ossido aurico Au_2O_3

II gruppo B

Zinco (+2)	ossido di zinco ZnO	
Cadmio (+2)	ossido di cadmio CdO	
Mercurio (+1, +2)	ossido mercuroso Hg_2O	ossido mercurico HgO

VI gruppo B

Il Cromo (+2, +3, +6) si comporta come un metallo con i numeri di ossidazione +2 e +3,

Cromo (+2, +3)	ossido cromoso CrO	ossido cromico Cr_2O_3

VII gruppo B

Il Manganese (+2, +3, +4, +6, +7) si comporta come un metallo con i nox più bassi, mentre con il nox +4 forma il biossido di manganese MnO_2 che presenta carattere anfotero

Manganese (+2, +3)	ossido manganoso MnO	ossido manganico Mn_2O_3

VIII gruppo B

.

Ferro (+2, +3)	ossido ferroso FeO	ossido ferrico Fe_2O_3
Cobalto (+2, +3)	ossido cobaltoso CoO	ossido cobaltico Co_2O_3
Nichel (+2, +3)	ossido nicheloso NiO	ossido nichelico Ni_2O_3.

ANIDRIDI

Le anidridi sono composti binari dei non metalli con l'ossigeno.

Il loro nome è formato dalla parola "**anidride**" seguita dal nome del non metallo.

$$\text{Non Metallo} + O_2 \Rightarrow \text{Anidride}$$

VII gruppo A

Cloro (+1, +3, +5, +7)	anidride ipoclorosa (nox +1)	Cl_2O
	anidride clorosa (nox +3)	Cl_2O_3 (non è nota)
	anidride clorica (nox +5)	Cl_2O_5 (non è nota)
	anidride perclorica (nox +7)	Cl_2O_7

Con nox +4 forma il biossido di cloro ClO_2

Bromo (+1, +5)	anidride ipobromosa (nox +1)	Br_2O
	anidride bromica (nox +5)	Br_2O_5 (non è nota)

con nox +4 forma il biossido di bromo BrO_2

Iodio (+1, +5, +7)	anidride ipoiodosa (nox +1)	I_2O (non è nota)
	anidride iodica (nox +5)	I_2O_5
	anidride periodica (nox +7)	I_2O_7 (non è nota)

Il **fluoro** con nox -1 forma con l'ossigeno un composto estremamente instabile, l'ossido di fluoro F_2O(dove l'ossigeno presenta nox +2). In realtà, essendo il fluoro più elettronegativo, andrebbe scritto OF_2 e considerato un fluoruro di ossigeno.

VI gruppo A

Zolfo (+4, +6)	anidride solforosa (nox +4)	SO_2
	anidride solforica (nox + 6)	SO_3

con i numeri di ossidazione +2 e +3 forma il protossido di zolfo SO e l'anidride iposolforosa (sesquiossido) S_2O_3.

Selenio (+4, +6)	anidride seleniosa (nox +4)	SeO_2
	anidride selenica (nox +6)	SeO_3
Tellurio (+4, +6)	anidride tellurosa (nox +4)	TeO_2
	anidride tellurica (nox +6)	TeO_3 (non è nota)

V gruppo A

Azoto (+3, +5)	anidride nitrosa (nox +3)	N_2O_3
	anidride nitrica (nox +5)	N_2O_5

Con nox +4 forma l'ipoazotide N_2O_4, in equilibrio con il biossido di azoto NO_2 (può essere considerato un'anidride mista nitroso-nitrica, infatti in acqua da una miscela di acido nitroso e nitrico)
con nox +2 forma il monossido di azoto NO (o ossido nitrico)
con nox +1 il protossido di azoto N_2O (gas esilarante) o anidride iponitrosa (o ossido nitroso).

Fosforo (+3, +5)	anidride fosforosa (nox +3)	P_2O_3 (in realtà P_4O_6)
	anidride fosforica (nox +5)	P_2O_5 (in realtà P_4O_{10})

con nox +4 forma il tetrossido di fosforo P_2O_4, analogo all'ipoazotide (in acqua da una miscela di acido fosforoso e fosforico)

Le anidridi degli altri tre elementi appartenenti al quinto gruppo (arsenico, antimonio e bismuto) possono essere anche classificati come ossidi dato il comportamento anfotero di tali composti.

Arsenico (+3, +5)	anidride (o ossido) arseniosa (nox +3)	As_2O_3 (in realtà As_4O_6)
	anidride (o ossido) arsenica (nox +5)	As_2O_5

con nox +4 forma il tetrossido di arsenico As_2O_4, analogo all'ipoazotide (può essere considerata un'anidride mista arsenioso-arsenica, infatti in acqua da una miscela dei due acidi corrispondenti)

Antimonio (+3, +5)	anidride (o ossido) antimoniosa (nox +3)	Sb_2O_3 (in realtà Sb_4O_6)
	anidride (o ossido) antimonica (nox +5)	Sb_2O_5

con nox +4 forma il tetrossido di antimonio Sb_2O_4, che si ritiene sia un ossido salino simile al minio o antimoniato antimonioso $Sb^{3+}(SbO_4)^{3-}$.

Bismuto (+3, +5)	ossido di bismuto (nox +3)	Bi_2O_3
	anidride (o ossido) bismutica (nox +5)	Bi_2O_5

con nox +4 forma il tetrossido di antimonio Bi_2O_4.

IV gruppo A

Carbonio (+2, +4)	ossido di carbonio (nox +2)	CO
	anidride carbonica (nox +4)	CO_2
Silicio (+4)	anidride silicica (o biossido)	SiO_2
Germanio (+4)	Anidride germanica (o biossido)	GeO_2

III gruppo A

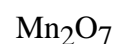
Boro (+3) Anidride borica (o ossido) B_2O_3

Principali anidridi dei gruppi B

VI gruppo B

Cromo (+2, +3, +6) anidride cromica (nox + 6) CrO_3
con nox +2 e +3 forma due ossidi

VII gruppo B

Manganese (+2, +3, +4, +6, +7) anidride permanganica (nox +7) Mn_2O_7
con i nox più bassi forma tre ossidi (con nox + 6 i manganati)

8.3.4 Idracidi

Gli idracidi sono composti binari dei non metalli con l'idrogeno.
I principali idracidi si formano dall'unione dell'idrogeno con i non metalli del VII gruppo A (alogeni) e con i non metalli del VI gruppo A.

Il nome degli idracidi si forma facendo seguire al termine "**acido**" il nome del non metallo seguito dalla desinenza **-idrico**.

Negli idracidi del VII gruppo A i non metalli presentano sempre nox -1

acido fluoridrico	HF
acido cloridrico	HCl (acido muriatico)
acido bromidrico	HBr
acido Iodidrico	HI

Negli idracidi del VI gruppo A i non metalli presentano nox -2

acido solfidrico	H_2S
acido selenidrico	H2Se
acido telluridrico	H_2Te

Altri idracidi sono

l'acido cianidrico HCN H−C≡N
l'acido azotidrico HN_3 H−N=N≡N

Altri composti idrogenati binari sono

l'ammoniaca NH_3
la fosfina PH_3
l'arsina AsH_3

8.4 Composti ternari: Ossiacidi ed Idrossidi

Ossidi e anidridi reagiscono con l'acqua per dare due importanti classi di composti ternari, gli *idrossidi* e gli *acidi ossigenati o ossiacidi*, i quali oltre a contenere ossigeno contengono evidentemente anche idrogeno.

Gli acidi sono sostanze che, sciolte in acqua, tendono a dissociarsi in un anione e in uno o più ioni $\mathbf{H^+}$.

Gli idrossidi sono sostanze a carattere basico che, sciolte in acqua, tendono a dissociarsi in un catione e in uno o più anioni ossidrile $\mathbf{OH^-}$.

Un composto ternario che contenga idrogeno e ossigeno viene convenzionalmente scritto in modo diverso a seconda che presenti un carattere acido o basico.

Se si tratta di un acido vengono messi in evidenza gli atomi di idrogeno, scrivendo per primo l'idrogeno seguito dal simbolo chimico del non metallo X ed infine dall'ossigeno.

ACIDO $H_nX_mO_l$

se si tratta di un idrossido vengono messi in evidenza i gruppi ossidrili, scrivendo per primo il simbolo dell'elemento metallico Y seguito da tanti gruppi ossidrili racchiusi tra parentesi tonde, quanti ne richiede il numero di ossidazione "n" del metallo.

IDROSSIDO $Y(OH)_n$

Alcuni composti possono comportarsi come acido o come base, a seconda delle condizioni di reazione. Sono detti composti **anfoteri** e la loro formula chimica può essere scritta come quella di un acido o come quella di un idrossido in realazione alla particolare comportamento che presentano in una data reazione.

8.4.1 Acidi

Gli acidi si formano sommando una o più molecole d'acqua ad un'anidride

Anidride + acqua = Acido

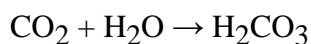
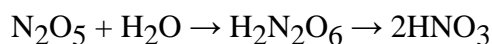
Il carattere acido di queste sostanze, cioè la loro tendenza a liberare ioni H^+, è legato alla presenza nella molecola di un non metallo, un elemento elettronegativo che attirando gli elettroni di legame li allontana dagli atomi di idrogeno. Sugli atomi di idrogeno si forma una parziale, ma intensa carica positiva che ne facilita la liberazione come ioni H^+, una volta in acqua.

Il nome degli acidi si ottiene da quello dell'anidride corrispondente, sostituendo il termine "acido" al termine "anidride".

Per costruire un acido è sufficiente sommare all'anidride 2 atomi di idrogeno e 1 di ossigeno per ogni molecola d'acqua che viene aggiunta.
Ad esempio dall'anidride carbonica si ottiene l'acido carbonico

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

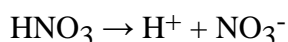
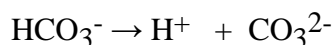
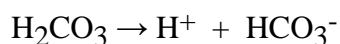
mentre dall'anidride nitrica si ottiene l'acido nitrico

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2N_2O_6 \rightarrow 2HNO_3$$

Forza di un acido

Un acido si dice forte quando in soluzione acquosa è completamente o quasi completamente dissociato in anioni e ioni H+, si dice debole quando è poco dissociato. La forza di un acido si può prevedere in linea di massima, osservando il numero di atomi di idrogeno e di ossigeno presenti nella sua molecola. Un acido può ritenersi forte quando la differenza tra il numero di atomi di ossigeno ed il numero di atomi di idrogeno è uguale o maggiore di due, debole in caso contrario. Così mentre l'acido carbonico è debole, l'acido nitrico è forte.

Dissociazione di un acido

Un acido con un solo atomo di idrogeno è detto **monoprotico**, con due **biprotico** etc.
Una acido monoprotico come l'acido nitrico si dissocia in acqua

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

un acido poliprotico presenta invece tante dissociazioni quanti sono gli atomi di idrogeno contenuti nella sua molecola. L'acido carbonico ad esempio può dare due dissociazioni

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$

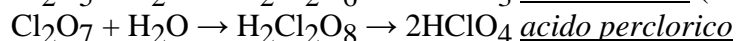
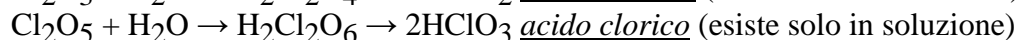
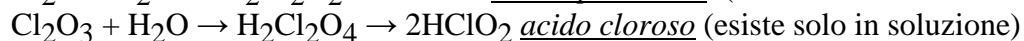
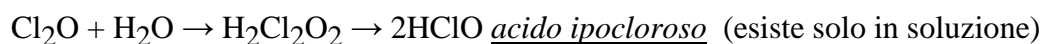
Naturalmente è possibile scrivere l'intera dissociazione in forma sintetica

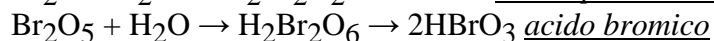
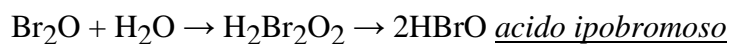
$$H_2CO_3 \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

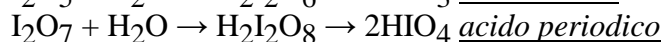
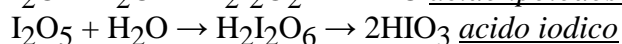
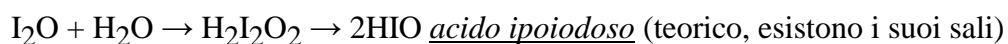
Proviamo ora a costruire le formule dei principali ossiacidi gruppo per gruppo, tenendo presente che non tutte le reazioni che scriveremo tra anidride e acqua possono effettivamente avvenire. Esse ci servono unicamente per ottenere la formula corretta dei diversi acidi. Si tenga inoltre presente che non tutte le anidridi e non tutti gli acidi che scriveremo sono stati effettivamente isolati. Alcuni sono solo teorici e ci servono per poter poi costruire correttamente le formule dei composti salini che da essi derivano.

VII gruppo A

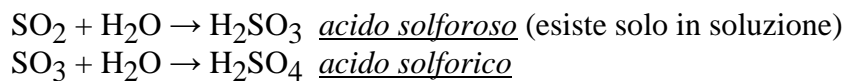
Il **Cloro** con i numeri di ossidazione +1, +3, +5 e +7 forma i seguenti acidi

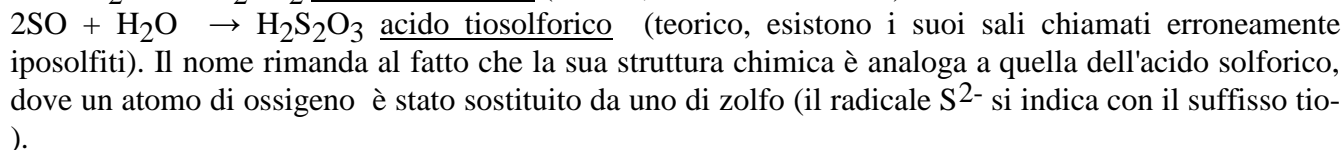
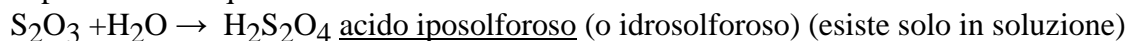
$Cl_2O + H_2O \rightarrow H_2Cl_2O_2 \rightarrow 2HClO$ *acido ipocloroso* (esiste solo in soluzione)
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2Cl_2O_4 \rightarrow 2HClO_2$ *acido cloroso* (esiste solo in soluzione)
$Cl_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2Cl_2O_6 \rightarrow 2HClO_3$ *acido clorico* (esiste solo in soluzione)
$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2Cl_2O_8 \rightarrow 2HClO_4$ *acido perclorico*

Il **Bromo** con i numeri di ossidazione +1 e +5 forma i seguenti acidi

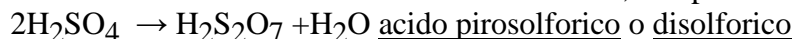
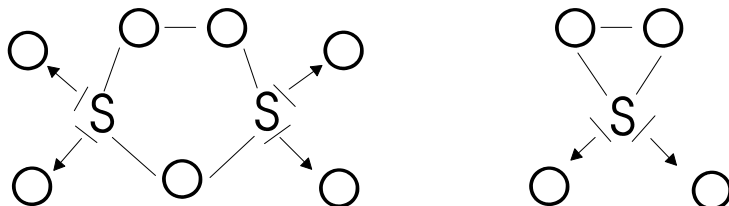
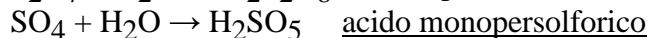
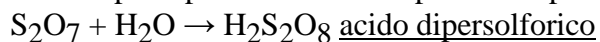
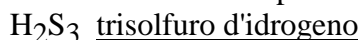
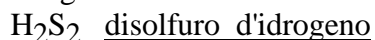
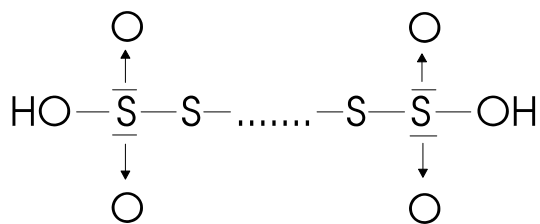
$Br_2O + H_2O \rightarrow H_2Br_2O_2 \rightarrow 2HBrO$ *acido ipobromoso*
$Br_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2Br_2O_6 \rightarrow 2HBrO_3$ *acido bromico*

Lo **Iodio** con i numeri di ossidazione +1, +5 e +7 forma i seguenti acidi

$I_2O + H_2O \rightarrow H_2I_2O_2 \rightarrow 2HIO$ *acido ipoiodoso* (teorico, esistono i suoi sali)
$I_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2I_2O_6 \rightarrow 2HIO_3$ *acido iodico*
$I_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2I_2O_8 \rightarrow 2HIO_4$ *acido periodico*

VI gruppo A

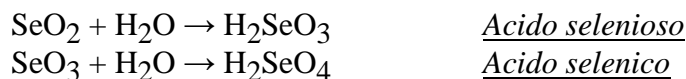
Lo **zolfo** con i numeri di ossidazione +4 e +6 forma i seguenti acidi

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ *acido solforoso* (esiste solo in soluzione)
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ *acido solforico*

Altri acidi dello zolfo

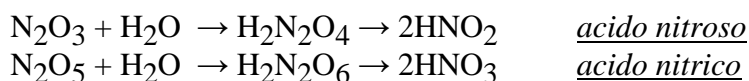
a partire dal protossido di zolfo con numero di ossidazione +2 si ottengono 2 diversi acidi
$SO + H_2O \rightarrow H_2SO_2$ acido solfossilico (teorico, esistono i suoi sali)
$2SO + H_2O \rightarrow H_2S_2O_3$ acido tiosolforico (teorico, esistono i suoi sali chiamati erroneamente iposolfiti). Il nome rimanda al fatto che la sua struttura chimica è analoga a quella dell'acido solforico, dove un atomo di ossigeno è stato sostituito da uno di zolfo (il radicale S^{2-} si indica con il suffisso tio-).

A partire dal sesquiossido di zolfo con nox +3 si ottiene
$S_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2S_2O_4$ acido iposolforoso (o idrosolforoso) (esiste solo in soluzione)

Per reazione tra due molecole di acido solforoso, con perdita di una molecola d'acqua si ottiene
$2H_2SO_3 \rightarrow H_2S_2O_5 + H_2O$ acido pirosolforoso (teorico, esistono solo i suoi sali)

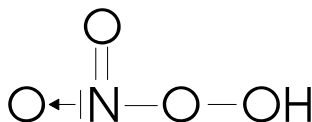
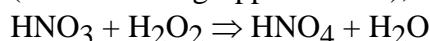
Per reazione tra due molecole di acido solforico, con perdita di una molecola d'acqua si ottiene
$2H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7 + H_2O$ acido pirosolforico o disolforico

Lo zolfo presenta inoltre, con nox +6, due perossidi tipo acqua ossigenata, che sarebbe opportuno chiamare peranidridi, S_2O_7 e SO_4, le cui formule di struttura potrebbero essere

tali composti possono dare due peracidi o perossiacidi (acidi in cui è presente il gruppo –O–O–)
$S_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8$ acido dipersolforico
$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_5$ acido monopersolforico

Lo zolfo è infine in grado di dare legami –S–S– simili a quelli dell'ossigeno nei perossidi, formando quindi dei persolfuri. Tale caratteristica è ancora più spiccata nello zolfo in quanto esso è in grado di dare anche catene formate da più atomi. Sono noti due persolfuri d'idrogeno: analogo all'acqua ossigenata esiste H–S–S–H e anche H–S–S–S–H i due composti sono noti rispettivamente come:
H_2S_2 disolfuro d'idrogeno H_2S_3 trisolfuro d'idrogeno
Sfruttando lo stesso tipo di legame tra atomi zolfo si forma anche una famiglia di acidi politionici, di formula generale $H_2S_xO_6$, dove x = 2, 3, 4, 5,..... con formula di struttura

HO—S—S—.......—S—S—OH (con O legati a ciascuno degli S terminali)

essi vengono denominati acido ditionico, tritionico, tetrationico etc.

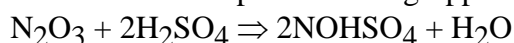
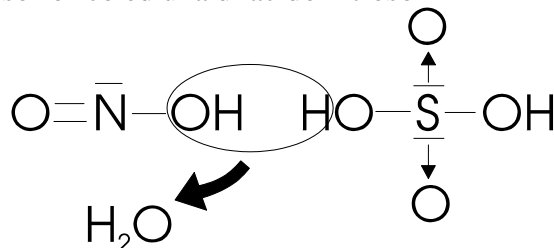
Il **Selenio** con numeri di ossidazione +4 e +6 forma i seguenti acidi

$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$	*Acido selenioso*
$SeO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4$	*Acido selenico*

V gruppo A

L'**Azoto** con i numeri di ossidazione +3 e +5 produce i seguenti acidi

$N_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2N_2O_4 \rightarrow 2HNO_2$	*acido nitroso*
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2N_2O_6 \rightarrow 2HNO_3$	*acido nitrico*

Altri acidi dell'azoto

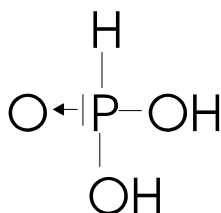
Facendo reagire l'acido nitrico con l'acqua ossigenata si ottiene un peracido o perossiacido (contenente il gruppo –O–O–), detto acido pernitrico, dove l'azoto presenta nox +5
$HNO_3 + H_2O_2 \Rightarrow HNO_4 + H_2O$

con formula di struttura O←N(=O)—O—OH

Facendo reagire l'anidride nitrosa con l'acido solforico si ottiene l'acido nitrosil-solforico (il suffisso nitrosil- indica la presenza del gruppo nitrosile –NO)
$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \Rightarrow 2NOHSO_4 + H_2O$
L'acido nitrosil-solforico può essere pensato come prodotto dalla disidratazione (perdita di acqua) tra una molecola di acido solforico ed una di acido nitroso

Il **Fosforo** con i numeri di ossidazione +3 e + 5 forma una serie di acidi che presentano diversi gradi di idratazione.
In particolare quando un'anidride si lega con una sola molecola d'acqua l'acido che ne deriva viene indicato facendone precedere il nome dal suffisso **meta**-.
Quando viene legata una seconda molecola d'acqua al meta-acido si forma un acido il cui nome viene preceduto dal prefisso **orto**-.

$P_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2P_2O_4 \rightarrow 2HPO_2$ *acido metafosforoso*
$HPO_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_3$ *acido ortofosforoso*

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2P_2O_6 \rightarrow 2HPO_3$ *acido metafosforico*
$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$ *acido ortofosforico*

L'acido ortofosforoso, pur avendo 3 idrogeni, è biprotico, ne dissocia cioè solo due. Per questo motivo si ritiene che un idrogeno sia legato direttamente all'atomo di fosforo, piuttosto che ad un ossigeno.

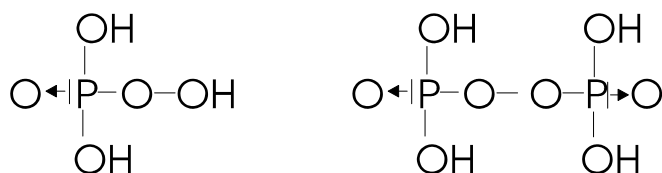
H
O←P–OH
OH

Con il numero di ossidazione +5 il fosforo forma anche l'acido pirofosforico (o difosforico) il quale si forma per disidratazione (perdita di una molecola d'acqua) da due molecole di acido ortofosforico.
Per trovarne la formula in maniera più rapida e veloce è sufficiente aggiungere due molecole d'acqua all'anidride fosforica

$P_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_7$ *acido pirofosforico*

Altri acidi del fosforo

Con il nox +5 il fosforo forma due peracidi o **perossiacidi** in cui è presente il gruppo –O–O–.
H_3PO_5, acido monoperfosforico e $H_4P_2O_8$, acido diperfosforico, con formule di struttura

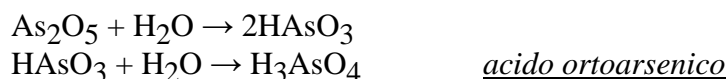
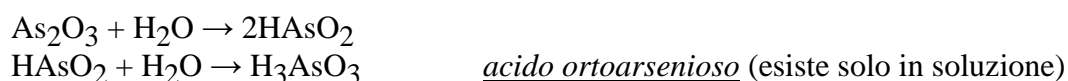
OH
O←P–O–OH
OH

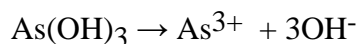
OH OH
O←P–O–O–P→O
OH OH

Il tetrossido di fosforo P2O4, analogo all'ipoazotide, dove il fosforo presenta nox +4, sciolto in acqua forma una miscela di acido fosforoso e fosforico. Esiste comunque un acido in cui il fosforo presenta nox +4 e di cui il tetrossido rappresenta l'anidride teorica. E' l'acido ipofosforico $H_4P_2O_6$, la cui formula può essere ottenuta aggiungendo due molecole d'acqua al tetrossido.

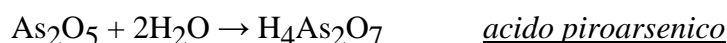
Esiste infine anche un acido ipofosforoso H_3PO_2, in cui il fosforo presenta nox +1. Corrisponde ad un protossido di fosforo P_2O, non conosciuto.

L'**Arsenico** con i numeri di ossidazione +3 e +5 produce i seguenti acidi

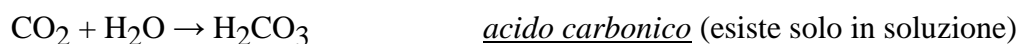
$As_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HAsO_2$
$HAsO_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_3$ *acido ortoarsenioso* (esiste solo in soluzione)

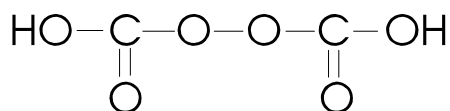
$As_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HAsO_3$
$HAsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4$ *acido ortoarsenico*

L'acido ortoarsenioso è un composto anfotero. In soluzioni basiche si comporta come un acido, mentre in soluzioni acide si comporta come una base, dissociandosi in ioni OH^- e cationi As^{3+}. In tal caso esso va scritto come un idrossido arsenioso

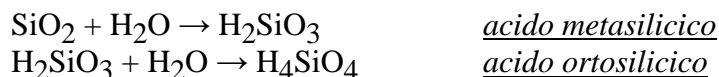
$$As(OH)_3 \rightarrow As^{3+} + 3OH^-$$

Esiste infine, analogamente a quanto visto per il fosforo, un acido piroarsenico, ottenibile per disidratazione di due molecole di acido ortoarsenico. La sua formula può essere determinata più facilmente sommando due molecole d'acqua all'anidride arsenica

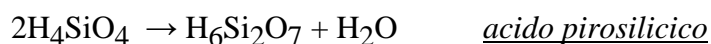
$As_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4As_2O_7$ *acido piroarsenico*

IV gruppo A

Il **Carbonio** con il numero di ossidazione +4 forma l'acido carbonico

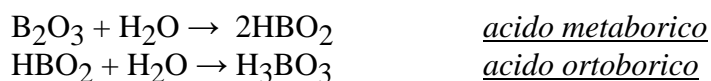
$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ *acido carbonico* (esiste solo in soluzione)

E' noto anche un peracido, l'acido percarbonico, $H_2C_2O_6$ dalla formula di struttura

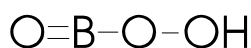
HO–C(=O)–O–O–C(=O)–OH

Il **Silicio** con numero di ossidazione +4 forma due acidi

$SiO_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3$ *acido metasilicico*
$H_2SiO_3 + H_2O \rightarrow H_4SiO_4$ *acido ortosilicico*

L'acido silicico dà poi per disidratazione una serie di acidi polisilicici, rappresentabili dalla formula generale $(mH_4SiO_4 - nH_2O)$. Il primo termine della serie è l'acido ortodisilicico o pirosilicico

$2H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O$ *acido pirosilicico*

III gruppo A

Il **Boro** con nox +3 forma l'acido borico ed un peracido, l'acido perborico

$B_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HBO_2$ *acido metaborico*
$HBO_2 + H_2O \rightarrow H_3BO_3$ *acido ortoborico*

l'*acido perborico (o perossiborico)* HBO_3, ha formula di struttura

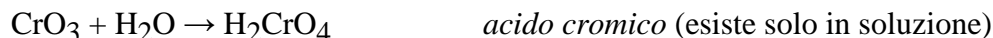
O=B–O–OH

Scaldando l'acido ortoborico si ottiene infine per disidratazione un poliacido

$4H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 + 4H_2O$ *acido tetraborico*

PRINCIPALI ACIDI DEI GRUPPI B

VI gruppo B

Il **Cromo** (nox +2, +3, +6) forma composti acidi con il numero di ossidazione più elevato

$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$ *acido cromico* (esiste solo in soluzione)

Trattando le soluzioni di acido cromico con acqua ossigenata si ottengono diversi tipi di peracidi, acidi percromici e i relativi sali (i percromati).

Esiste infine una serie di sali che derivano da acidi policromici (teorici), il primo termine della serie è l'acido bicromico

$2H_2CrO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7 + H_2O$ *acido bicromico* (teorico, esistono i suoi sali)

VII gruppo B

Il Manganese (nox +2, +3, +4, +6, +7) forma composti acidi con i due numeri di ossidazione più elevati

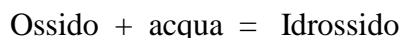
Con il nox + 6 forma un acido manganico (teorico), la cui formula è ottenibile da un'anidride manganica MnO_3, altrettanto teorica.

$MnO_3 + H_2O \rightarrow H_2MnO_4$ *acido manganico* (teorico, esistono i suoi sali)

$Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2Mn_2O_8 \Rightarrow 2HMnO_4$ *acido permanganico*

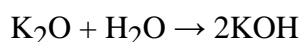
8.4.2 Idrossidi

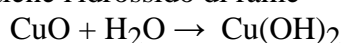
Gli idrossidi si formano sommando una o più molecole d'acqua ad un ossido

Ossido + acqua = Idrossido

Il carattere basico di queste sostanze, cioè la loro tendenza a liberare ioni OH^-, è legato alla presenza nella molecola di un metallo, che rende polare il legame con i gruppi ossidrilici. Sull'atomo di ossigeno dell'ossidrile si intensifica in tal modo la parziale carica negativa, mentre sul metallo si forma una parziale carica positiva che ne facilita la liberazione come catione, una volta in acqua, e la separazione dei gruppi OH^-.

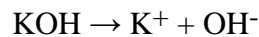
Il nome degli idrossidi si ottiene da quello dell'ossido corrispondente, sostituendo il termine "idrossido" al termine "ossido".

Per costruire un idrossido è sufficiente far seguire al metallo tanti gruppi ossidrili quanti ne richiede il numero di ossidazione del metallo.
Ad esempio dall'ossido di potassio si ottiene l'idrossido di potassio

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$

mentre dall'ossido di rame si ottiene l'idrossido di rame

$$CuO + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2$$

Forza di un idrossido
Un idrossido si dice forte quando in soluzione acquosa è completamente o quasi completamente dissociato in cationi e ioni OH^-, si dice debole quando è poco dissociato. La forza di un idrossido si può prevedere in linea di massima, osservando se il metallo appartenga o meno ad uno dei primi gruppi chimici. In linea di massima un idrossido è forte quando il metallo che lo forma è un metallo alcalino o alcalino-terroso. Così mentre l'idrossido di rame è debole, l'idrossido di potassio è forte.

Dissociazione di un idrossido
Un idrossido con un solo gruppo ossidrile è detto **monoprotico**, con due **biprotico** etc.
Un idrossido monoprotico come l'idrossido di potassio si dissocia in acqua

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

un idrossido poliprotico presenta invece tante dissociazioni quanti sono i gruppi ossidrile contenuti nella sua molecola. L'idrossido di rame può dare due dissociazioni

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuOH^+ + OH^-$$

$$CuOH^- \rightarrow Cu^{2+} + OH^-$$

Naturalmente è possibile scrivere l'intera dissociazione in forma sintetica

$$Cu(OH)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2OH^-$$

Proviamo ora a costruire le formule dei principali ossiacidi gruppo per gruppo

I gruppo A

I metalli alcalini hanno tutti nox +1 e quindi formano idrossidi del tipo LiOH, NaOH, KOH etc

II gruppo A

I ma talli alcalino-terrosi hanno tutti nox +2 e formano quindi idrossidi del tipo $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ etc

III gruppo A

I metalli del terzo gruppo A presentano tutti nox +3 e formano quindi idrossidi del tipo $Al(OH)_3$ etc

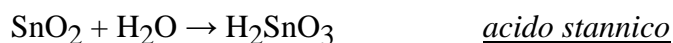
L'idrossido di alluminio è in realtà un composto anfotero.
In soluzione acida si comporta infatti come una base, mentre in soluzione basica si comporta come un acido (<u>*acido alluminico*</u>)

$$H_3AlO_3 \rightarrow AlO_3^{3-} + 3H^+$$

IV gruppo A

I metalli del quarto gruppo formano idrossidi con nox +2 e +4

Lo **stagno** con nox +2 forma l'<u>*idrossido stannoso*</u> $Sn(OH)_2$, avente carattere anfotero (<u>*acido stannoso*</u>, H_2SnO_2). Con nox +4 forma invece un composto a carattere acido

$$SnO_2 + H_2O \rightarrow H_2SnO_3$$ *acido stannico*

Il **Piombo**, con nox +2 forma l'*idrossido piomboso* $Pb(OH)_2$, a carattere anfotero (*acido piomboso* H_2PbO_2). Con nox +4 forma l'*idrossido piombico* $Pb(OH)_4$, anch'esso anfotero (*acido piombico* H_4PbO_4).

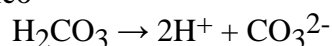
8.5 I Sali

I sali sono composti chimici che derivano dagli acidi per sostituzione di uno o più ioni H+ con cationi metallici. I sali sono composti che possono presentare solubilità diverse in acqua (alcuni sono molto solubili, altri poco solubili), ma la frazione di un sale che si scioglie in acqua è comunque totalmente dissociata negli ioni che lo costituiscono. In altre parole i sali sono tutti **elettroliti forti**.
Si dicono elettroliti tutti i composti chimici che in acqua si dissociano in ioni.
Sono detti forti gli elettroliti che si dissociano completamente, deboli quelli che si dissociano parzialmente.
Il termine "elettrolita" deriva dal fatto che solo i composti chimici che in acqua si dissociano producendo ioni sono in grado di dare "elettrolisi", processo di cui ci occuperemo in seguito.

Per costruire la formula chimica di un sale è necessario

1) procedere alla dissociazione dell'acido
2) sostituire agli ioni H+ il catione metallico
3) scrivere gli opportuni indici, in modo da rendere neutra la molecola (si utilizzerà il nox del metallo come indice dell'anione e viceversa)
4) procedere alla eventuale semplificazione degli indici

Esemplifichiamo la procedura costruendo il sale di sodio dell'acido carbonico
1) dissociamo l'acido carbonico

$$H_2CO_3 \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

2) lo ione sodio Na^+ va a prendere il posto degli idrogeni

$$Na\ CO_3$$

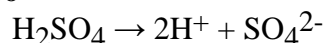
3) il nox del sodio (+1) diventa l'indice dell'anione, mentre il nox dell'anione (-2) diventa l'indice del catione.

$$Na_2CO_3$$

4) gli indici sono già semplificati

Proviamo ora a costruire il sale d'alluminio dell'acido solforico

1) dissociamo l'acido solforico

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

2) lo ione alluminio Al^{3+} va a prendere il posto degli idrogeni

$$Al\ SO_4$$

3) il nox del alluminio (+3) diventa l'indice dell'anione, mentre il nox dell'anione (-2) diventa l'indice del catione.

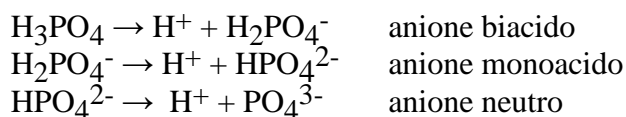
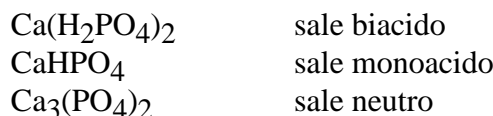
$Al_2(SO_4)_3$

Si noti che l'anione proveniente dalla dissociazione dell'acido è stato messo tra parentesi, infatti l'indice 3 si riferisce a tutto l'anione. Il sale in tal modo risulta neutro, infatti nella molecola sono presenti 2 ioni Al^{3+}, per un totale di 6 cariche positive e 3 anioni SO_4^{2-}, per un totale di 6 cariche negative.

4) gli indici sono già semplificati

I sali si possono formare sia utilizzando un anione proveniente da un acido completamente dissociato, ed in tal caso sono detti **sali neutri**, sia da un acido parzialmente dissociato. In tal caso l'anione possiede ancora atomi di idrogeno nella sua molecola e il sale che si forma è detto **sale acido**.

Ad esempio l'acido ortofosforico può formare tre tipi di sali utilizzando gli anioni provenienti dalle tre dissociazioni successive

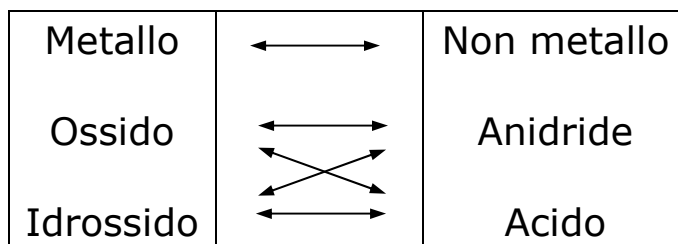
$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ anione biacido
$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$ anione monoacido
$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$ anione neutro

Se ora vogliamo costruire i tre sali di calcio utilizzando i tra anioni, otterremo (il calcio ha nox +2)

$Ca(H_2PO_4)_2$ sale biacido
$CaHPO_4$ sale monoacido
$Ca_3(PO_4)_2$ sale neutro

I nomi dei sali si formano da quelli degli acidi corrispondenti cambiando le desinenze secondo tale schema

–OSO → –ITO
–ICO → –ATO
–IDRICO → –URO

ad esempio i sali dell'acido solforoso si chiamano "solfiti", quelli dell'acido carbonico "carbonati", quelli dell'acido solfidrico "solfuri". Alcuni sali acidi utilizzano ancora la vecchia denominazione. Ad esempio il carbonato monoacido di sodio $NaHCO_3$ è detto anche bicarbonato di sodio.

8.5.1 Processi di salificazione

La formula chimica di un sale si può costruire come abbiamo appena esposto, ma i sali si producono attraverso numerose reazioni chimiche. Vediamo le principali.
Possiamo riassumere le principali reazioni di salificazione attraverso il seguente schema

1) metallo + non metallo → sale

$2K + F_2 \rightarrow 2KF$ (fluoruro di potassio)

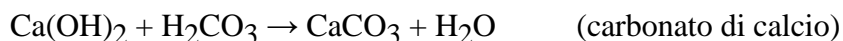
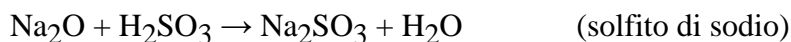
2) ossido + anidride → sale

$MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$ (solfato di magnesio)

3) idrossido + acido → sale + acqua

$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ (carbonato di calcio)

4) ossido + acido → sale + acqua

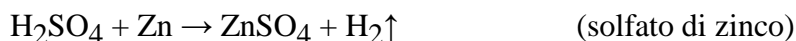
$Na_2O + H_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ (solfito di sodio)

5) anidride + idrossido → sale + acqua

$P_2O_5 + 2KOH \rightarrow 2KPO_3 + H_2O$ (metafosfato di potassio)

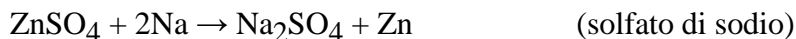
Altri processi di salificazione

La salificazione può avvenire per sostituzione dell'idrogeno di un acido o dello ione metallico di un sale da parte di un metallo più elettropositivo (SCAMBIO SEMPLICE)

a) acido + metallo → sale + idrogeno

$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$ (solfato di zinco)

lo zinco, più elettropositivo dell'idrogeno, tende a cedergli i suoi elettroni. L'idrogeno diventa neutro e si libera come gas H_2, mentre lo zinco diventa un catione e sostituisce l'idrogeno nell'acido trasformandolo in un sale. Gli acidi tendono dunque ad attaccare i metalli più elettropositivi dell'idrogeno, corrodendoli.

b) sale + metallo → sale + metallo

$ZnSO_4 + 2Na \rightarrow Na_2SO_4 + Zn$ (solfato di sodio)

il sodio, più elettropositivo dello zinco, lo sostituisce nel sale, cedendogli i suoi elettroni e trasformandosi in ione sodio. Si libera zinco metallico.

La salificazione può avvenire infine per DOPPIO SCAMBIO tra un acido e un sale e tra due sali.

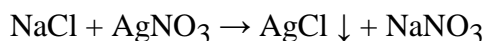
c) acido1 + sale1 → acido2 + sale2

$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow H_2CO_3 + CaSO_4$ (solfato di calcio)

L'acido forte (acido solforico) sposta l'acido debole (acido carbonico) dai suoi sali (carbonati). Il processo è legato al diverso grado di dissociazione dei due acidi. Infatti lo ione carbonato, prodotto

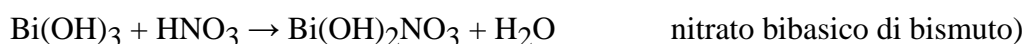
dalla dissociazione del carbonato di sodio, tende a ridare l'acido carbonico indissociato utilizzando gli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acido solforico.

d) sale1 + sale2 → sale3 + sale4

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

Mentre il cloruro di sodio e il nitrato di argento sono molto solubili, il cloruro di argento è poco solubile. gli ioni Ag^+ e Cl^- presenti in soluzione tendono perciò a precipitare sotto forma di cloruro di argento, mentre in soluzione rimane il nitrato di sodio.

Sali basici
Oltre ai sali neutri e ai sali acidi esistono anche sali basici. Essi si formano quando in una reazione tra un idrossido ed un acido (o un'anidride) l'idrossido non si dissocia completamente e nella molecola del sale sono quindi presenti uno o più gruppi ossidrili

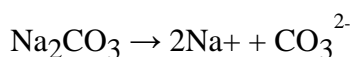
$$Mg(OH)_2 + HCl \rightarrow MgOHCl + H_2O$$ (cloruro monobasico di magnesio)

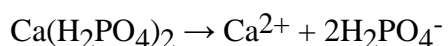
$$Bi(OH)_3 + HNO_3 \rightarrow Bi(OH)_2NO_3 + H_2O$$ nitrato bibasico di bismuto)

8.5.2 Dissociazione dei Sali

Come abbiamo già detto la maggior parte dei sali sono elettroliti forti e in acqua si dissociano completamente negli ioni costituenti.

Per scrivere correttamente la dissociazione di un sale è necessario riconoscere nella molecola gli anioni provenienti dall'acido e i cationi provenienti dalla base, con i rispettivi indici e cariche elettriche.
A destra della freccia di reazione verranno perciò scritti il catione e l'anione, ciascuno con le rispettive cariche, preceduti da un coefficiente pari all'indice con cui compaiono nel sale.

Ad esempio se vogliamo dissociare il carbonato di sodio Na_2CO_3, scriveremo

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na+ + CO_3^{2-}$$

E' necessario quindi sapere che il sodio è presente con nox +1, mentre l'anione proviene dall'acido carbonico H_2CO_3 e quindi è l'anione bivalente carbonato CO_3^{2-} (anche senza riconoscere l'acido era comunque possibile dedurre la carica dell'anione notando che è necessario un anione per neutralizzare due ioni Na+). L'indice 2 del sodio nel sale diventa poi il suo coefficiente come ione dissociato.
Proviamo ora a dissociare l'ortofosfato biacido di calcio $Ca(H_2PO_4)_2$

$$Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2H_2PO_4^-$$

Anche qui è necessario sapere che il calcio è presente con nox +2, mentre l'anione proviene dall'acido ortofosforico H_3PO_4 e quindi è l'anione monovalente fosfato biacido $H_2PO_4^-$ (anche senza riconoscere l'acido era comunque possibile dedurre la carica dell'anione notando che sono necessari due anioni per neutralizzare lo ione positivo Ca^{2+}). L'indice 2 dell'anione solfato biacido nel sale diventa poi il suo coefficiente come ione dissociato.

8.5.3 Sali idratati

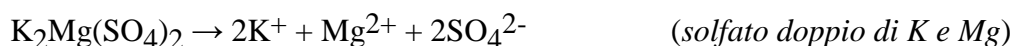
Alcuni sali formano solidi cristallini in cui è presente acqua di cristallizzazione secondo proporzioni ben definite. Tali sali si dicono idratati. L'acqua di cristallizzazione viene scritta dopo la molecola del sale, separata da un punto.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	solfato rameico pentaidrato
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	cloruro di stronzio esaidrato
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	solfato di calcio biidrato (gesso)

8.5.4 Sali doppi

I sali doppi si possono considerare come formati dall'unione di due sali semplici che presentano l'anione in comune e cationi diversi o, più raramente, il catione in comune e anioni diversi. I sali doppi mantengono in soluzione le stesse caratteristiche analitiche dei sali semplici da cui provengono.
In altre parole un sale può essere considerato doppio quando posto in soluzione si dissocia negli stessi ioni in cui si dissocerebbero i sali semplici da cui proviene se fossero posti in soluzione.

Sali doppi con l'anione in comune

$$K_2Mg(SO_4)_2 \rightarrow 2K^+ + Mg^{2+} + 2SO_4^{2-}$$ (*solfato doppio di K e Mg*)

si ottiene la stessa soluzione sciogliendo separatamente il solfato di potassio, K_2SO_4 ed il solfato di magnesio $MgSO_4$.

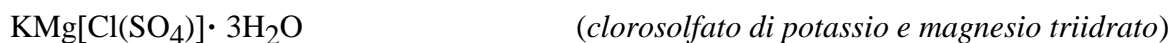
Sali doppi con il catione in comune

Piuttosto rari. Sono sali di questo tipo i minerali noti come apatiti.

$$Ca_5[F(PO_4)_3] \rightarrow 5Ca^{2+} + F^- + 3PO_4^{3-}$$ (*fluorofosfato di calcio o fluoroapatite*)

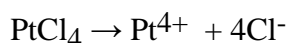
Sali doppi con catione e anione diversi

Estremamente rari. un esempio è il minerale kainite

$$KMg[Cl(SO_4)] \cdot 3H_2O$$ (*clorosolfato di potassio e magnesio triidrato*)

8.5.5 Sali complessi

Si definiscono complessi quei sali che dissociandosi formano ioni diversi rispetto a quelli che si formano dalla dissociazione dei sali semplici che li formano.
Ad esempio se dissociamo separatamente il cloruro di sodio NaCl ed il cloruro platinico $PtCl_4$, si ottiene

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$PtCl_4 \rightarrow Pt^{4+} + 4Cl^-$$

ma se mescoliamo le due soluzioni si ottiene un sale complesso, l'esacloroplatinato di sodio Na_2PtCl_6, il quale non è un sale doppio, ma un sale complesso in quanto si dissocia in

$Na_2PtCl_6 \rightarrow 2Na^+ + PtCl_6^{2-}$

La soluzione presenta quindi caratteristiche diverse da quelle delle soluzioni dei sali semplici
I sali complessi dissociandosi possono dar luogo ad un anione complesso (come nell'esempio precedente), ad un catione complesso o ad entrambi.

Sali con anioni complessi
Si conoscono molti sali con anioni complessi derivati dagli idracidi.

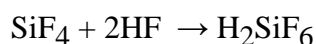
HgI_3^-	anione triiodomercurato
BF_4^-	anione tetrafluoborato
SiF_6^{2-}	anione esafluosilicato
$AuCl_4^-$	anione tetracloroaurato
$SnCl_6^{2-}$	anione esaclorostannato
$PtCl_6^{2-}$	anione esacloroplatinato
$Fe(CN)_6^{3-}$	anione esacianoferrato o ferricianuro
$Fe(CN)_6^{4-}$	anione esacianoferrito o ferrocianuro

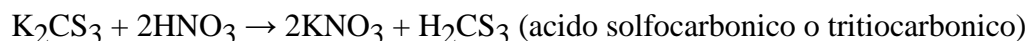
Tutti questi sali possono essere considerati come derivati da **acidi complessi**, alcuni dei quali sono in grado di esistere allo stato libero come

HBF_4	acido fluoborico
$HAuCl_4$	acido cloroaurico
H_2SiF_6	acido fluosilicico
$H_4Fe(CN)_6$	acido ferrocianidrico

Tali acidi si possono ottenere
a) per reazione tra un alogenuro (un sale di un acido alogenidrico) e l'acido alogenidrico corrispondente

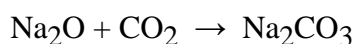
$$AuCl_3 + HCl \rightarrow HAuCl_4$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$$

b) spostando l'acido dai suoi sali, mediante trattamento con un acido forte

$K_2CS_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2KNO_3 + H_2CS_3$ (acido solfocarbonico o tritiocarbonico)

Un gruppo particolarmente numeroso di sali complessi sono i **solfosali**, che si formano per reazione tra solfuri metallici e solfuri di semimetalli.

$Na_2S + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3$ (solfocarbonato o tritiocarbonato sodico)

Lo zolfo, che appartiene allo stesso gruppo chimico dell'ossigeno, presenta per certi versi una chimica ad esso parallela. La reazione tra il solfuro di sodio e il solfuro di carbonio, ad esempio, è analoga a quella
che avviene tra un ossido e un'anidride. Se sostituiamo lo zolfo con l'ossigeno otteniamo infatti la reazione

$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$

Così i solfuri metallici possono essere pensati come solfoossidi, mentre i solfuri dei semimetalli come solfoanidridi. La loro reazione produce dei solfosali.

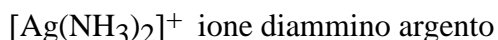
$3CaS + As_2S_5 \rightarrow Ca_3(AsS_4)_2$ solfoarseniato (o tetratioarseniato) di calcio

$3CaO + As_2O_5 \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2$ arseniato di calcio

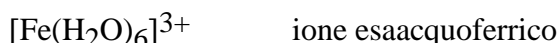
Analogamente si possono ottenere solfoarseniti (o tritioarseniti) come Na_3AsS_3, solfoantimoniti (o tritioantimoniti) come Na_3SbS_3, solfostannati (o tritiostannati) come Na_2SnS_3 etc.

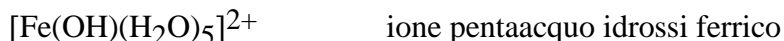
Sali con cationi complessi

Anche se meno numerosi, esistono anche sali che presentano cationi complessi. Se ad esempio viene aggiunta dell'ammoniaca NH_3, ad una soluzione satura di cloruro di argento AgCl (sale poco solubile), il precipitato si scioglie per la formazione del catione complesso

$[Ag(NH_3)_2]^+$ ione diammino argento

Il sale complesso in soluzione sarà quindi il cloruro di diammino argento $[Ag(NH_3)_2]Cl$

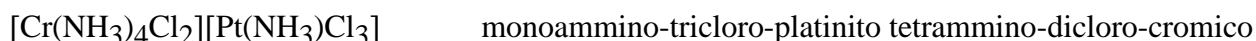
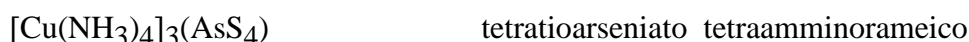
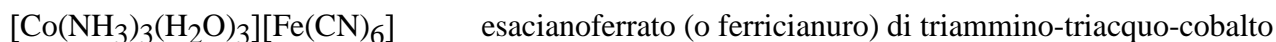
Cationi complessi si formano ad esempio ogni volta che un sale ferrico viene sciolto in acqua. Il Fe^{3+} forma infatti con sei molecole d'acqua il catione complesso

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ione esaacquoferrico

responsabile del colore porpora delle soluzioni dei sali ferrici.
Il colore giallastro, molto comune nelle soluzioni dei sali ferrici, è prodotto dalla sostituzione di una molecola d'acqua con un ossidrile

$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ione pentaacquo idrossi ferrico

Naturalmente si possono formare anche sali in cui sia l'anione che il catione sono complessi, come

$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3][Fe(CN)_6]$ esacianoferrato (o ferricianuro) di triammino-triacquo-cobalto

$[Cu(NH_3)_4]_3(AsS_4)$ tetratioarseniato tetraamminorameico

$[Cr(NH_3)_4Cl_2][Pt(NH_3)Cl_3]$ monoammino-tricloro-platinito tetrammino-dicloro-cromico

8.6 Composti complessi e agenti complessanti

Sali e acidi complessi appartengono ad un vasto gruppo di composti detti "**complessi**". In generale un composto complesso si forma quando ad un atomo o ad un catione metallico centrale si legano, con legami di tipo dativo, più molecole di una sostanza detta "**complessante**", avente una o più coppie di elettroni non condivisi da impegnare. Gli agenti complessanti, detti anche "**leganti**", sono anioni o sostanze neutre.
Si dice che il catione centrale "*coordina*" intorno a sé le molecole leganti. Per questo motivo i composti complessi sono anche detti **composti di coordinazione**.
I più comuni leganti anionici sono

Legante	**Prefisso**	
F^-	fluoro-	
Cl^-	cloro-	
Br^-	bromo-	
I^-	iodio-	
S^{2-}	tio- (solfo-)	
CN^-	ciano-	(–CN)
NC^-	isociano-	(–NC)
SCN^-	tiocianato-	(–SCN)
NCS^-	isotiocianato-	(–NCS)
OH^-	idrossi-	
O^{2-}	osso- (oxo-)	
NO^{2-}	nitrito-	(–ONO)
NO^{2-}	nitro-	$\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}N-\right)$
SO_4^{2-}	solfato-	

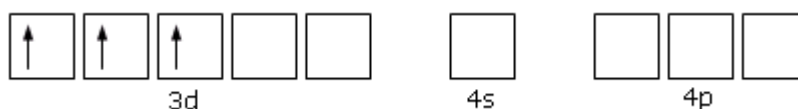
I più comuni leganti neutri sono

H_2O	acquo-	
NH_3	ammino-	
NO	nitrosil-	(–NO)
CO	carbonil-	(=CO)

I cationi che più facilmente formano complessi sono quelli che presentano le più elevate densità di carica (ione piccolo con carica elevata). Il numero di leganti che un catione è in grado di coordinare è detto **numero di coordinazione** dello ione complessante.
Il numero di coordinazione di gran lunga più frequente è il 6. Abbastanza comuni anche il 2 e il 4. Molto più rari i numeri dispari.
Il numero di coordinazione di un catione è quasi sempre pari al doppio del suo nox più elevato.
Ad esempio

il Ferro (nox +2, +3) presenta	numero di coordinazione 6
il Rame (nox +1, +2) presenta	numero di coordinazione 4
l'Argento (nox +1) presenta	numero di coordinazione 2
il Cobalto (nox +2, +3) presenta	numero di coordinazione 6

I complessi esacoordinati sono ottaedrici
I complessi tetracoordinati sono tetraedrici o quadrati planari
I complessi bicoordinati sono lineari

Ad esempio si ritiene che nello ione complesso esammino cromico, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, lo ione Cr^{3+}, che presenta la seguente configurazione superficiale

formi 6 orbitali ibridi sp^3d^2, per i quali la teoria VSEPR prevede appunto una disposizione ottaedrica.

Questi 6 orbitali vuoti sarebbero dunque disponibili per formare 6 legami dativi con altrettante molecole di ammoniaca.

regole convenzionali per la scrittura di un complesso
1) prima si scrive il metallo (agente complessante)
2) poi si scrivono i leganti in ordine alfabetico preceduti dal prefisso che ne indica il numero (mono-, di-, tri-, tetra- etc)

8.6.1 Nomenclatura dei complessi

ANIONI COMPLESSI: il metallo con desinenza -ato, seguito dal suo nox in numeri romani tra parentesi, secondo la notazione di Stock, codificata dalla convenzione IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) **oppure,** secondo la vecchia terminologia, il metallo con desinenza -ato o -ito in relazione al suo nox

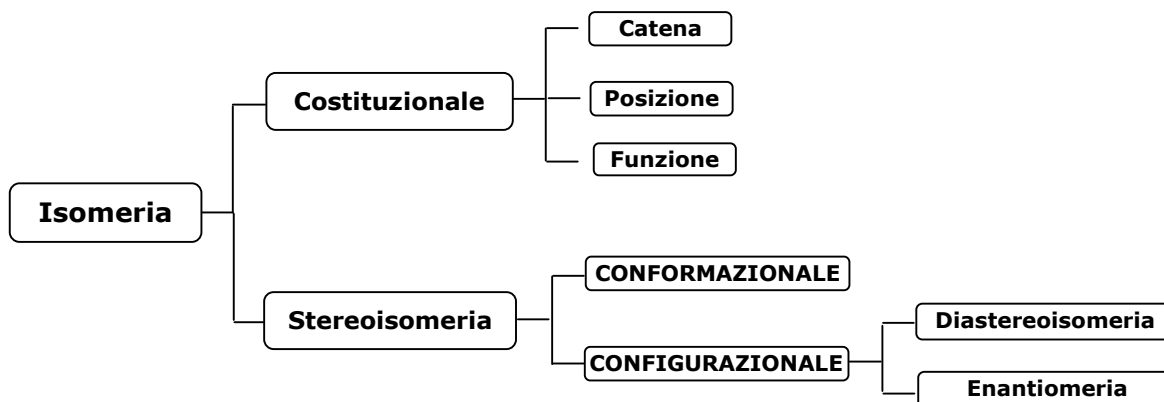
$Fe(CN)_6^{4-}$ anione esacianoferrato (II) (leggi: esacianoferrato due)
oppure
anione esacianoferrito

$Fe(CN)_6^{3-}$ anione esacianoferrato (III) (leggi: esacianoferrato tre)
oppure
anione esacianoferrato

CATIONI COMPLESSI: il metallo seguito dal suo nox in numeri romani tra parentesi, secondo la notazione di Stock, codificata dalla convenzione IUPAC **oppure**, il metallo con desinenza -oso o -ico, in relazione al suo nox

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ ione tetraammino rame (II)
oppure
ione tetraamminorameico

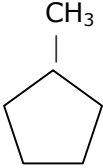
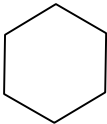
9 Isomeria

Si definiscono **isomeri** i composti chimici che presentano identica formula grezza (e quindi medesima massa molecolare), ma diverse caratteristiche chimiche e/o fisiche.

Gli isomeri si suddividono in due grandi famiglie: **isomeri costituzionali** (o **isomeri di struttura**) e **stereoisomeri** (o **isomeri spaziali**)

1) Gli **isomeri costituzionali** che differiscono per l'ordine con cui sono legati i loro atomi (diversa connettività). Presentano pertanto diversa formula di struttura e per questo sono anche detti **isomeri di struttura**.
2) Gli **stereoisomeri**, che pur mantenendo inalterati i legami tra gli atomi e manifestando quindi la medesima connettività, differiscono per la disposizione degli atomi nello spazio. Per questo motivo sono anche detti **isomeri spaziali**.

9.1 Isomeria costituzionale

La diversa connettività degli isomeri di struttura può essere ricondotta a tre diverse cause, in relazione alle quali l'isomeria costituzionale si suddivide ulteriormente in *isomeria di* catena, *isomeria di posizione* e *isomeria di gruppo funzionale*

9.1.1 isomeria di catena

Consideriamo i seguenti due composti di formula molecolare C_4H_{10}

n-butano	Isobutano (2-metilpropano)
$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_3$	$CH_3 – CH – CH_3$ | CH_3

Essi differiscono per la disposizione degli atomi di carbonio. Nel primo composto si ha una catena lineare, mentre nel secondo si ha una catena ramificata.

In questo caso i due composti sono isomeri in quanto hanno la stessa formula grezza; ma differiscono net modo in cui gli atomi di carbonio sono legati e sono detti *isomeri* di catena.

Lo stesso tipo di isomeria si presenta se gli atomi di carbonio sono legati per formare un **ciclo.** E' il caso dei seguenti composti a catena ciclica di formula molecolare C_6H_{12}

Metil ciclopentano	cicloesano

9.1.2 Isomeria di posizione

Consideriamo ora i seguenti composti di formula molecolare C_3H_7Cl

1-cloropropano	2-cloropropano
$CH_3 - CH_2 - CH_2$ | Cl (sul terzo C)	$CH_3 - CH - CH_3$ | Cl (sul C centrale)

Si osserva che l'atomo di Cloro è in posizione diversa. I due composti sono quindi definiti isomeri di posizione in quanto hanno la stessa formula grezza, ma differiscono unicamente per la posizione dell'atomo di Cloro

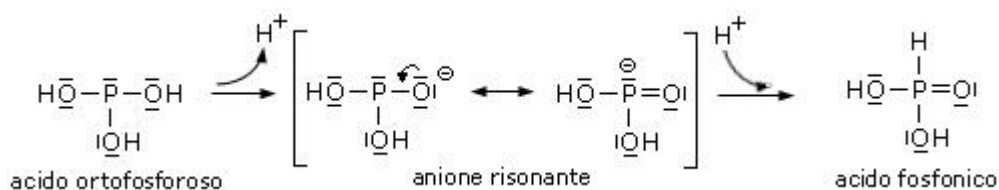
9.1.3 Isomeria di gruppo funzionale

Sono composti che, pur dotati della stessa formula molecolare, presentano gruppi funzionali diversi. Di questa categoria fanno parte ad esempio composti quali l'etanolo (gruppo funzionale **–OH**) e il dimetil-etere (gruppo funzionale **–O-**), entrambi con formula molecolare C_2H_6O

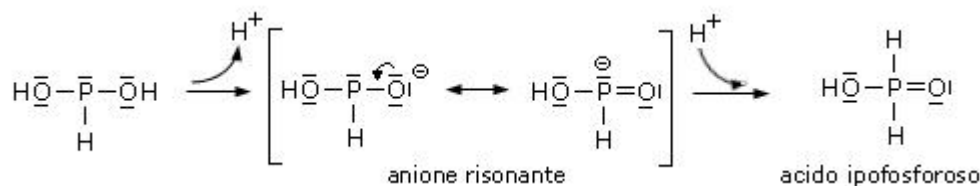
Etanolo	Etere dimetilico
$CH_3 - CH_2$ | OH	$CH_3 - O - CH_3$

Un tipo particolare di isomeria di gruppo funzionale è la **tautomeria**. Le molecole tra le quali esiste tautomeria sono dette **tautomeri** e la reazione chimica che converte un tautomero nel suo isomero è detta **tautomerizzazione**. Nella maggior parte dei casi la tautomerizzazione comporta un trasferimento di un atomo di idrogeno (tautomeria prototropica), accompagnato dallo scambio di un legame covalente singolo con uno doppio adiacente. In soluzione, dove è possibile che avvenga la tautomerizzazione, si raggiunge un equilibrio chimico tra i vari tautomeri.

L'acido ortofosforoso H_3PO_3, ad esempio, in soluzione acquosa è in equilibrio con il suo tautomero, l'acido fosfonico. Uno dei tre ossidrili dell'acido ortofosforoso si dissocia perdendo uno ione H^+. L'anione ortofosfito che si genera è descrivibile come un ibrido di risonanza in cui la carica negativa è delocalizzata tra l'atomo di Ossigeno e quello di Fosforo. L'anione può quindi ricatturare lo ione H^+ perso in precedenza utilizzando l'atomo di Fosforo (parzialmente negativo), generando in tal modo l'acido fosfonico.

acido ortofosforoso → anione risonante → acido fosfonico

Si noti come, mentre le due molecole tautomere esistono e descrivono due strutture molecolari isomere in reciproco equilibrio, le due strutture che descrivono l'anione risonante non esistono, essendo due strutture limite usate per rappresentare la reale struttura dell'anione risonante, ad esse intermedia.

Un analogo esempio di tautomeria si ha con l'acido ipofosforoso H_3PO_2 (o acido fosfinico)

anione risonante   acido ipofosforoso

9.2 Stereoisomeria

La stereoisomeria descrive gli isomeri che, pur presentando la medesima struttura o connettività, differiscono per la disposizione degli atomi nello spazio tridimensionale (dal greco stereos = solido, inteso come studio della molecola nelle tre dimensioni dello spazio)

La stereoisomeria si può ulteriormente suddividere in *isomeria conformazionale* ed *isomeria configurazionale* in relazione alla modalità con cui gli stereoisomeri possono idealmente essere convertiti l'uno nell'altro

L'*isomeria conformazionale* è una forma di isomeria spaziale (stereoisomeria) in cui gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro senza rompere legami, ma attraverso rotazioni attorno ad un legame. Gli isomeri conformazionali si presentano in miscele non fisicamente separabili

L'*isomeria configurazionale* è una forma di isomeria spaziale (stereoisomeria) in cui gli isomeri possono essere trasformati l'uno nell'altro solo rompendo legami chimici e scambiando di posizione i gruppi legati ad un atomo. Gli isomeri configurazionali sono fisicamente separabili

9.2.1 Isomeria conformazionale

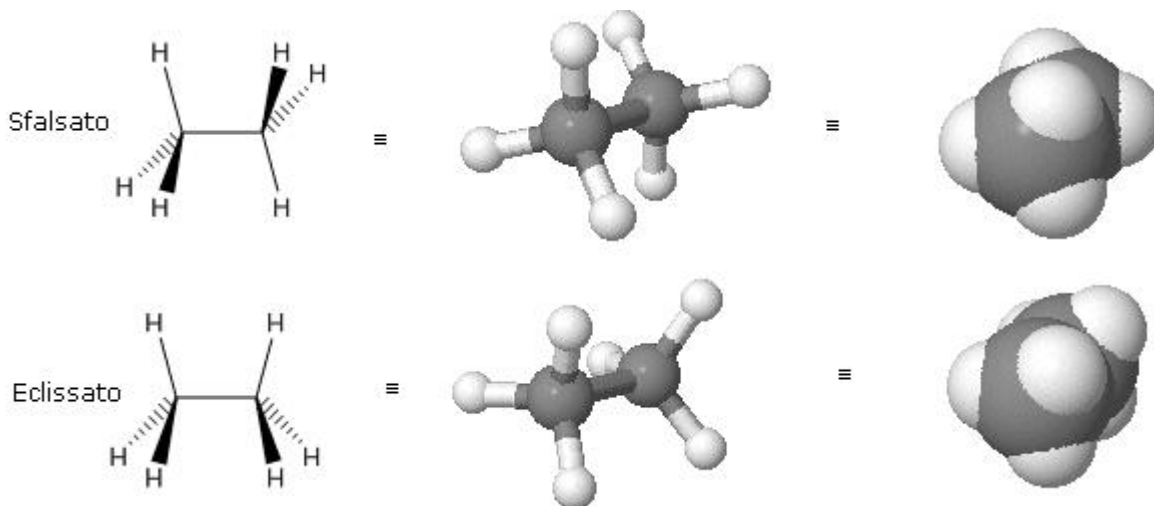
L'*isomeria conformazionale* deriva dalla possibilità di rotazione attorno al legame semplice di una molecola, ed alle diverse disposizioni spaziali che gli atomi o i raggruppamenti atomici possono assumere come conseguenza di tale rotazione. Gli stereoisomeri che ne derivano sono detti **conformeri** o **rotameri**.

Nella molecola dell'etano (C_2H_6), ad esempio, vi è libera rotazione attorno al legame sigma C-C.

Libera rotazione

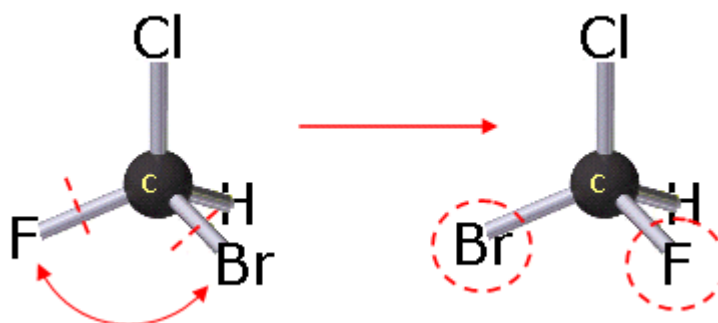
Per questo motivo la struttura dell'etano può assumere tutte le possibili posizioni intermedie tra due conformazioni limite: la *sfalsata* e la *eclissata*.

Osservando la molecola dell'etano lungo il legame C-C

- nella conformazione eclissata gli idrogeni legati al primo atomo di carbonio si sovrapporranno a quelli del secondo atomo, coprendoli (eclissandoli) completamente
- nella conformazione sfalsata gli idrogeni legati al primo atomo di carbonio si posizioneranno esattamente tra quelli del secondo atomo, alternandosi ad essi

La conformazione sfalsata è più stabile, con una energia potenziale inferiore rispetto alla conformazione eclissata di circa 3 kcal/mol.(**energia torsionale**) e ciò significa che la molecola dell'etano passa la maggior parte del suo tempo nella conformazione sfalsata. Tuttavia, poiché la "barriera energetica" tra le due conformazioni non è molto elevata, a temperatura ambiente le molecole di etano possiedono sufficiente energia per essere in rotazione continua, passando da una conformazione sfalsata ad un'altra attraverso tutte le possibili conformazioni intermedie. A causa di ciò è impossibile isolare un particolare conformero.

In effetti, a causa della loro rapida interconversione, le conformazioni di una molecola non dovrebbero essere considerate veri e propri isomeri ed il termine "isomeri conformazionali" andrebbe più opportunamente sostituito con il termine "**conformazioni molecolari**".

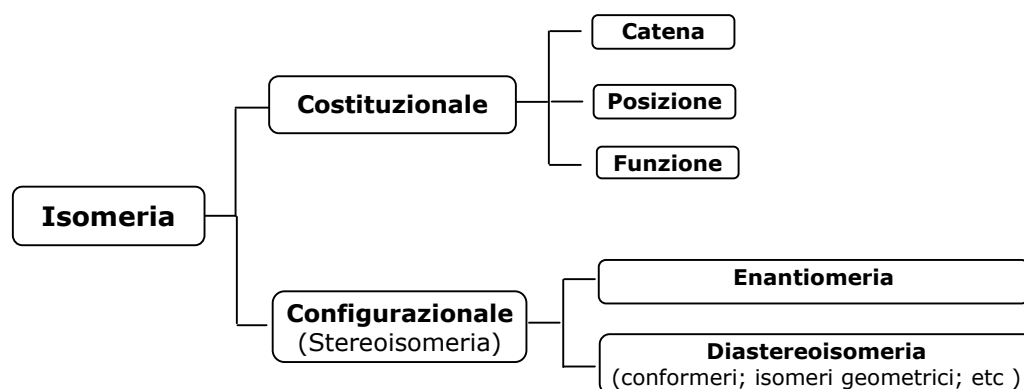
9.2.2 Isomeria configurazionale

A differenza dei conformeri, gli isomeri configurazionali sono degli stereoisomeri che, pur mantenendo la medesima connettività (i collegamenti tra i singoli atomi rimangono i medesimi), possono essere trasformati l'uno nell'altro solo rompendo legami chimici.

Isomeri configurazionali – la connettività si conserva (il Fluoro, il Bromo, il Cloro e l'Idrogeno sono legati al Carbonio in entrambi gli isomeri), ma per trasformare un isomero nell'altro è necessario rompere i legami C-F e C-Br e scambiare di posizione gli atomi di Fluoro e Bromo

L'*isomeria configurazionale* è una forma di isomeria spaziale (stereoisomeria) che si divide in *enantiomeria* e *diastereoisomeria*.

Sono **enantiomeri** gli isomeri configurazionali chirali. Si definisce **chirale** (dal greco χειρ = cheir = mano) una molecola che non è sovrapponibile alla sua immagine speculare.

Sono **diastereoisomeri** gli isomeri configurazionali achirali, che non sono uno l'immagine speculare dell'altro.

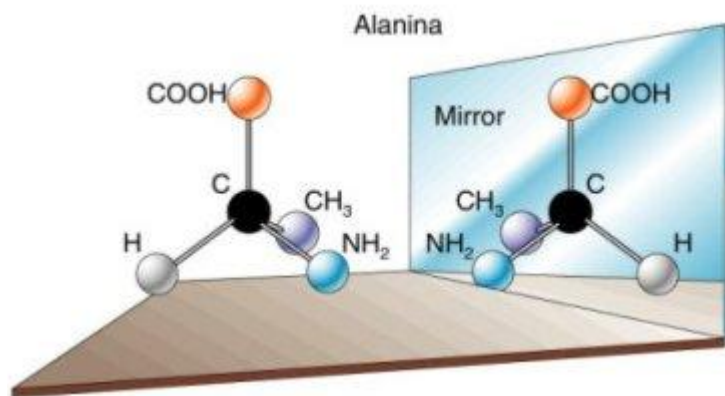
Alcuni autori definiscono diastereoisomeri tutti gli stereoisomeri che non sono enantiomeri, comprendendo quindi tra i diastereoisomeri anche i conformeri. Lo schema di classificazione in questo caso diventerebbe il seguente

Noi tuttavia ci atterremo qui allo schema di classificazione presentato all'inizio della trattazione.

ENANTIOMERIA o ISOMERIA OTTICA

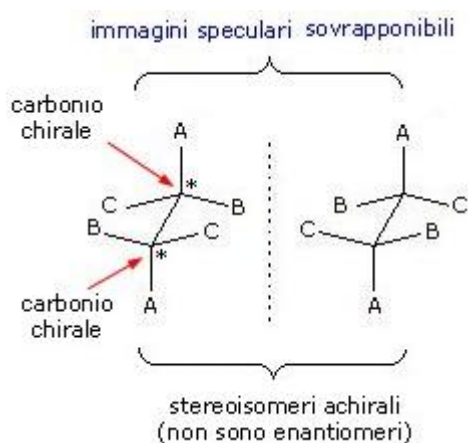
L'enantiomeria o isomeria ottica è una forma di isomeria configurazionale che deriva dalla presenza di molecole chirali, che non sono sovrapponibili alla loro immagine speculare.

Si noti che se l'immagine speculare di una molecola fosse ad essa sovrapponibile, non si tratterebbe di un nuovo stereoisomero, ma della medesima molecola.

Le molecole chirali di gran lunga più diffuse sono dovute alla presenza di un atomo di **carbonio tetraedrico asimmetrico**, un carbonio ibridato sp^3 tetrasostituito (legato a 4 gruppi chimici uno diverso dall'altro e spesso indicato con un asterisco *).

Ne sono un esempio i due enantiomeri dell'amminoacido alanina.

Per la sua capacità di generare stereoisomeri, l'atomo di Carbonio tetraedrico asimmetrico viene definito **stereogenico**.

La **stereogenicità** è la proprietà che possiede una struttura atomica, per questo detta **struttura stereogenica**, di produrre un nuovo stereoisomero come conseguenza dello scambio tra due atomi (o gruppi chimici) ad essa legati (**inversione**).

Le strutture stereogeniche (o elementi stereogenici) possono rendere chirali le molecole in cui si trovano, ma ciò non avviene sempre necessariamente.

La presenza di una struttura stereogenica non rende dunque automaticamente chirale una molecola.

Sono strutture stereogeniche i **centri stereogenici** (come l'atomo di Carbonio asimmetrico), gli **assi stereogenici** ed i **piani stereogenici**, spesso impropriamente detti *centri chirali*, *assi chirali* e *piani chirali*.

L'aggettivo "chirale" andrebbe infatti usato per indicare l'intera molecola (ovviamente se essa è chirale) e non una parte di essa. La chiralità è infatti una proprietà dell'intera molecola e non di un atomo o di un gruppo di atomi al suo interno.

Se una molecola risulta chirale come conseguenza della presenza di una di queste strutture stereogeniche, allora si parla di **chiralità centrale**, **chiralità assiale** e **chiralità planare**, Esistono infine molecole chirali come conseguenza di una struttura elicoidale. La **chiralità elicoidale** è anche detta **elicità**.

La **chiralità assiale** si genera quando due coppie di sostituenti, ciascuno diverso dall'altro all'interno di una medesima coppia, si trovano legate alle due estremità di una struttura molecolare rigida allungata

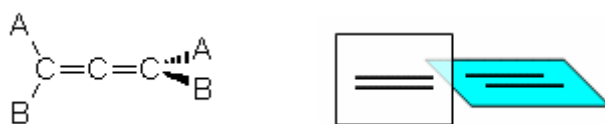
(*asse stereogenico* o, impropriamente, *asse chirale*), in modo da presentarsi sfalsati, se osservati lungo l'asse stereogenico.

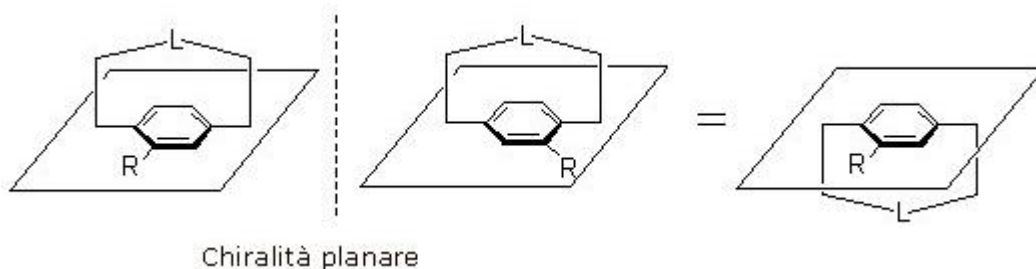
E' possibile immaginare un asse stereogenico come il risultato di uno stiramento di un centro stereogenico tetraedrico

centro stereogenico

asse stereogenico

Mentre un centro stereogenico tetraedrico per generare un composto chirale deve possedere 4 sostituenti diversi (a b c d), un asse stereogenico per generare un composto chirale è sufficiente che presenti i due sostituenti di ogni coppia diversi tra loro. Risultano pertanto chirali anche i composti del tipo

Un esempio di asse stereogenico si ha con gli **alleni**. Gli alleni presentano due doppi legami adiacenti separati da un carbonio ibridato sp. L'asse stereogenico è costituito dal gruppo C=C=C. Ciascun doppio legame giace su di un piano perpendicolare rispetto all'altro formando una struttura lineare rigida che costringe i sostituenti alle due estremità dell'asse stereogenico ad assumere una conformazione sfalsata stabile. Gli alleni sono chirali solo se i due sostituenti che formano ciascuna coppia sono tra loro diversi. Se nella molecola sono presenti più assi stereogenici (più doppi legami cumulati) l'allene può essere chirale solo se possiede un numero dispari di doppi legami cumulati.

La **chiralità planare** si genera quando un gruppo di atomi disposti su di un piano (*piano stereogenico* o, impropriamente, *piano chirale*) sono connessi ad una struttura rigida (spesso a ponte) che si estende sopra o sotto il piano.

Chiralità planare

La **chiralità elicoidale** o **elicità** si genera quando la molecola presenta una configurazione avvitata (elicoiale). Le molecole di questo tipo possono presentarsi in due forme enantiomeriche, distinguibili in relazione al senso di avvitamento destrorso o sinistrorso.

Ne è un esempio il twistano , un triciclodecano formato da anelli fusi di cicloesano in conformazione a treccia (twist)

Attività ottica degli enantiomeri

Gli enantiomeri hanno proprietà fisiche identiche (p. ebollizione, p. fusione, solubilità etc), ad eccezione dell'*attività ottica* e proprietà chimiche identiche, con l'esclusione della interazione con reattivi chirali (otticamente attivi).

Si definisce **attività ottica** la capacità di una molecola di ruotare il piano della luce polarizzata. In particolare quando una luce polarizzata, che vibra lungo un solo piano, attraversa una soluzione contenente una molecola chirale il suo piano di vibrazione viene ruotato di un certo angolo [□] che dipende dalla concentrazione, dalla lunghezza d'onda della luce monocromatica, dalla temperatura, dal solvente usato e dalla lunghezza del percorso ottico.

Per standardizzare i valori delle attività ottiche si è adottata come unità di misura la **rotazione specifica** (o potere rotatorio specifico) $[\alpha]^t_\lambda$ misurata ad una certa temperatura (in genere t = 25° C) e ad una certa lunghezza d'onda (in genere λ = 589 nm → riga D dello spettro di emissione del sodio) → $[\alpha]^{25°}_D$:

$$[\alpha]^t_\lambda = \frac{\alpha}{l \cdot c} = \frac{\text{rotazione osservata}}{\text{lunghezza tubo di saggio (dm) x concentrazione (g/ml)}}$$

La misura dell'attività ottica è molto comune e serve a distinguere gli enantiomeri fra di loro. Due enantiomeri, a parità di condizioni, ruotano infatti il piano della luce polarizzata del medesimo angolo, ma in senso opposto. L'enantiomero che produce una rotazione in senso orario (destrogiro) viene indicato con il segno (+), mentre quello che produce una rotazione in senso antiorario (levogiro) con il segno (-). I due enantiomeri vengono anche definiti **antipodi ottici**. Un sistema contenente un ugual numero di molecole dei due enantiomeri non presenta attività ottica, viene contraddistinto dal simbolo (±) posto davanti al nome del composto e si definisce **miscela racemica** o **racemo**.

Una miscela in cui uno dei due enantiomeri è presente in maggiore quantità mostrerà una rotazione ottica proporzionale alla percentuale della specie in eccesso.

Una miscela racemica non può essere separata dai suoi componenti mediante i comuni metodi fisici (cristallizzazione, distillazione etc.). Per la separazione si deve prevedere l'uso di specie chirali che interagiscono diversamente con le due molecole di differente chiralità. Nei sistemi biologici, ad esempio, questo ruolo è svolto dagli enzimi che sono in grado di metabolizzare una forma enantiomerica lasciando l'altra inalterata.

Configurazione di una molecola chirale: stereodescrittori R/S

I due enantiomeri di una molecola chirale differiscono solamente per la disposizione spaziale dei loro sostituenti intorno alla struttura stereogenica. Presentano cioè una diversa configurazione.

Per definire univocamente il nome e la configurazione assoluta degli enantiomeri si ricorre alle regole di **Cahn-Ingold-Prelog** (**regole CIP**) che permettono di assegnare a ciascuno sostituente dello stereocentro un ordine di priorità.

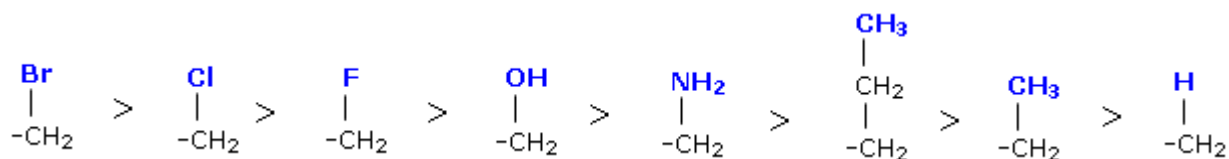
Regole di Cahn-Ingold-Prelog

1. La priorità viene attribuita sulla base del *numero atomico*. Più elevato è il numero atomico più alta è la priorità del sostituente. Per esempio: $_{17}\mathbf{Cl} > {}_{8}\mathbf{O} > {}_{7}\mathbf{N} > {}_{6}\mathbf{C} > {}_{1}\mathbf{H}$

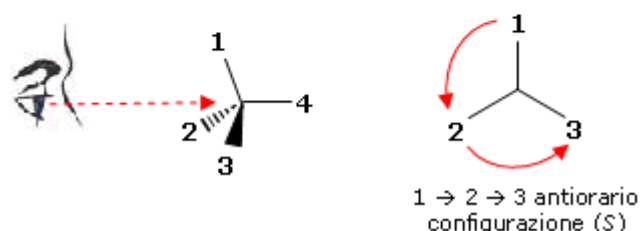
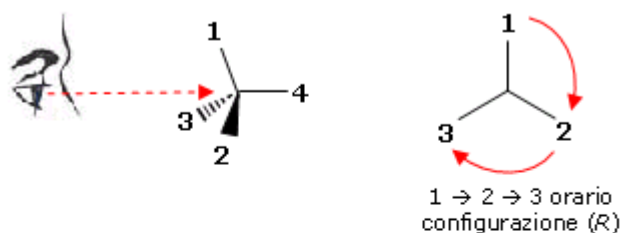
2. A parità di numero atomico (isotopi), la priorità spetta all'isotopo con *massa atomica* maggiore. Così il trizio, l'isotopo dell'idrogeno con massa di 3 uma, ha priorità più alta del deuterio che ha massa atomica di 2 uma. L'idrogeno, che ha numero atomico 1 e massa atomica di 1 uma, ha la più bassa priorità non soltanto rispetto ai suoi isotopi, ma anche rispetto a tutti gli altri elementi della tavola periodica.

3. Se l'applicazione delle due regole precedenti non permette di assegnare la priorità, significa che i due atomi confrontati sono uguali ed è allora necessario esaminare e confrontare ordinatamente gli altri atomi a cui sono necessariamente legati (se non fossero legati ad altri atomi i due sostituenti sarebbero uguali e non vi sarebbe stereoisomeria). Si procede pertanto, sempre applicando le regole precedenti, al confronto degli atomi successivi in entrambe le catene fino al punto in cui si individua una differenza di priorità.

per esempio.

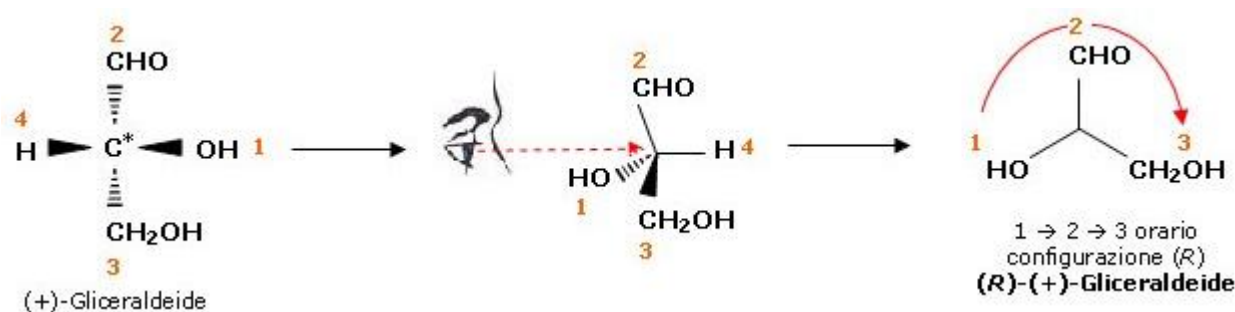
$-CH_2-Br > -CH_2-Cl > -CH_2-F > -CH_2-OH > -CH_2-NH_2 > -CH_2-CH_2-CH_3 > -CH_2-CH_3 > -CH_2-H$

Una volta che la priorità **CIP** sia stata assegnata ai gruppi legati allo stereocentro, si orienta la molecola in modo tale che il sostituente a più bassa priorità (4) sia diretto lontano dall'osservatore, mentre i gruppi a priorità più elevata (1,2,3) siano rivolti verso l'osservatore.

A questo punto, se per andare ordinatamente dal gruppo a priorità maggiore a quello a priorità minore (1 → 2 → 3) si procede in senso orario, si assegna allo stereocentro la configurazione ***R*** (dal latino *rectus*, quindi "destrorsa").

Se, invece, si procede in senso antiorario, si assegna allo stereocentro la configurazione ***S*** (dal latino *sinister*, quindi "sinistrorsa"). Si scrive *R* ed *S* in corsivo (italico) e non R ed S

Assegniamo ad esempio la configurazione assoluta alla (+)-Gliceraldeide

2 CHO
4 H — C* — OH 1
CH_2OH 3
(+)-Gliceraldeide

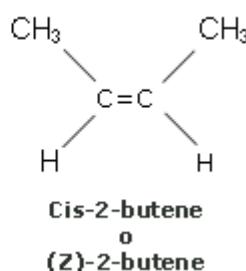
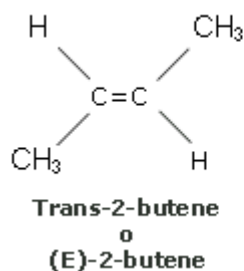
2 CHO
HO 1 — H 4
CH_2OH 3

2 CHO
1 HO — 3 CH_2OH
1 → 2 → 3 orario
configurazione (*R*)
(*R*)-(+)-Gliceraldeide

DIASTEREOISOMERIA
Tutti gli isomeri configurazionali che non sono enantiomeri sono, per definizione, diastereoisomeri. Si definiscono pertanto **diastereoisomeri**, gli isomeri configurazionali che non sono l'immagine speculare l'uno dell'altro (ed ovviamente non sono neppure sovrapponibili, altrimenti sarebbero il medesimo composto).

La forma più nota e diffusa di diastereoisomeria è l'**isomeria geometrica** o **isomeria cis-trans**.
L'isomeria geometrica è una forma di isomeria configurazionale che deriva dalla presenza nella molecola di un elemento di rigidità (doppio legame Carbonio-Carbonio, anello ciclico) che impedisce alla molecola di ruotare liberamente e completamente attorno ad un legame Carbonio-Carbonio. Gli isomeri geometrici hanno proprietà fisiche diverse (punto di fusione, punto di ebollizione, densità, indice di rifrazione diversi) e sono quindi fisicamente separabili.

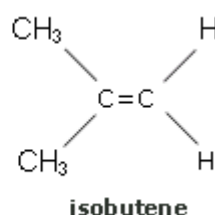
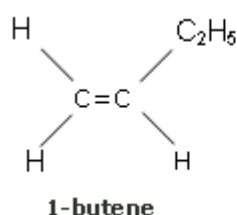
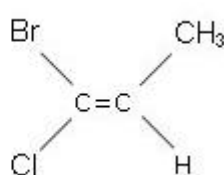
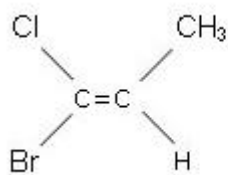
Il doppio legame carbonio-carbonio, oltre a conferire allo scheletro molecolare una disposizione planare, impedisce ad esempio alla molecola di ruotare attorno all'asse del legame. Si dice che non vi è libera rotazione attorno ad un doppio legame. Da ciò deriva l'esistenza di forme isomere che differiscono, per la posizione spaziale statica (configurazione) di due sostituenti, a seconda che questi ultimi si dispongano dalla stessa parte (isomero **cis**) o su lati opposti (isomero **trans**) rispetto al doppio legame. Prendiamo ad esempio in considerazione i seguenti 2 isomeri geometrici del 2-butene.

Trans-2-butene
o
(E)-2-butene

Cis-2-butene
o
(Z)-2-butene

Ciascun composto ha formula grezza C_4H_8, ma la disposizione dei gruppi rispetto ai due atomi di carbonio legati con doppio legame è diversa. In particolare nell'isomero cis i due gruppi metilici si trovano dallo stesso lato rispetto al doppio legame, mentre nell'isomero trans si trovano su lati opposti. La stessa situazione si ripete ovviamente anche per gli atomi di idrogeno.

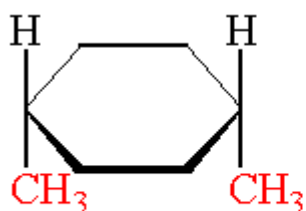
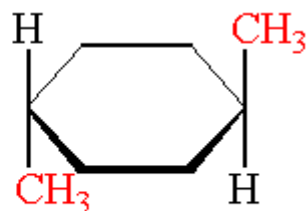
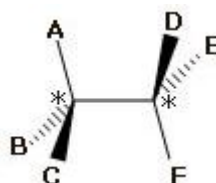
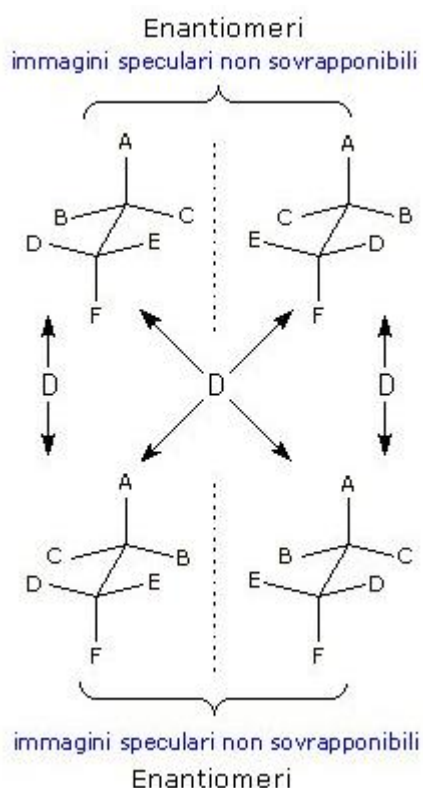
Si noti che il butene presenta altri due isomeri (non geometrici): un isomero di posizione (1-butene) ed uno di catena (isobutene)

1-butene

isobutene

Entrambi questi isomeri non sono isomeri geometrici. Infatti, l'isomeria geometrica non può esistere se uno dei due atomi impegnati nel doppio legame è legato a due gruppi uguali:
Gli isomeri geometrici presentano due diverse configurazioni e non è possibile passare dall'una all'altra senza rompere il doppio legame.
Esistono alcuni isomeri geometrici che non possono essere classificati usando il metodo cis/trans, ad esempio quelli che presentano i due atomi di carbonio impegnati nel doppio legame legati a 4 sostituenti diversi. Prendiamo ad esempio in considerazione i due isomeri del 1-bromo-1-cloro-1-propene.

Quale dei due alogeni, il bromo o il cloro, deve essere considerato in posizione trans rispetto al metile e quale in posizione cis?
Per superare questa difficoltà la IUPAC ha introdotto un metodo differente di nomenclatura per gli isomeri geometrici degli alcheni, che utilizza gli stereodescrittori **E/Z**. Il metodo prevede di assegnare a ciascuno sostituente un ordine di priorità utilizzando le regole di **Cahn-Ingold-Prelog**.

Secondo il metodo E/Z:
1) Le due estremità del doppio legame vengono considerate separatamente.
2) utilizzando le regole di Cahn-Ingold-Prelog si individua il gruppo a maggior priorità tra i due gruppi di destra ed il gruppo a maggior priorità tra i due gruppi di sinistra (ovviamente affinché ci possa essere isomeria geometrica i due gruppi ad ogni estremità devono essere tra loro differenti
3) Il prefisso (E) (entgegen = opposti) viene assegnato allo stereoisomero in cui i due gruppi a maggior priorità si trovano ai lati opposti rispetto al doppio legame
4) Il prefizzo (Z) (zusammen = insieme) viene assegnato allo stereoisomero in cui i due gruppi a priorità più elevata si trovano dallo stesso lato del doppio legame.

Il fenomeno della isomeria geometrica si ritrova in tutte le classi di composti che contengono *un doppio legame*. Esistono tuttavia esempi di isomeria geometrica anche in composti privi di doppi legami. È il caso ad esempio dei cicloalcani disostituiti, in cui i due gruppi sostituenti possono trovarsi dalla stessa parte (cis) o da parti opposte (trans) rispetto al piano dell'anello.

Ad esempio il cicloesano, nella sua conformazione più stabile (a sedia), può legare 2 sostituenti entrambi dallo stesso lato del piano dell'anello, formando un isomero cis, oppure ai lati opposti, formando un isomero trans

cis-1,4-Dimetilcicloesano *trans*-1,4- Dimetilcicloesano

Formano diastereoisomeri anche **molecole con più di un atomo di carbonio asimmetrico**.
Consideriamo ad esempio la seguente molecola che presenta due atomi di carbonio asimmetrici (indicati con gli asterischi).

Nello schema successivo sono rappresentati i suoi 4 isomeri configurazionali. Tra essi vi sono due coppie di enantiomeri (uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro) e 4 coppie di diastereoisomeri.

10 Stechiometria

La stechiometria (dal gr. στοικειον = elemento, sostanza fondamentale) è lo studio delle relazioni numeriche e dei rapporti ponderali che intercorrono tra le sostanze chimiche durante le reazioni.

10.1 Bilanciamento delle reazioni chimiche

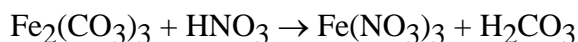
Le equazioni chimiche sono la rappresentazione simbolica delle reazioni chimiche, cioè dei processi in cui una o più sostanze, dette **reagenti**, si trasformano in altre, dette **prodotti di reazione**.

Un'equazione in cui compaiano a sinistra del segno di reazione (⇨) le formule dei reagenti e a destra le formule dei prodotti di reazione, ha solamente significato qualitativo.
Affinché la reazione acquisti anche un significato quantitativo, in modo da permettere il calcolo delle quantità delle sostanze che partecipano alla reazione, è necessario che la reazione venga bilanciata.

Bilanciare una reazione significa porre dinanzi alla formula di ciascuna sostanza un numero, detto **coefficiente stechiometrico**, in modo che ogni elemento compaia a destra e a sinistra del segno di reazione con lo stesso numero di atomi (**bilancio di massa**) e venga così soddisfatto il principio di conservazione della massa.

Per bilanciare una reazione non vi sono regole precise, ma in genere è opportuno seguire i seguenti criteri:

1) Si bilancia inizialmente un elemento che non sia l'idrogeno o l'ossigeno.
2) se bilanciando tale elemento si modifica qualche altro elemento, si procede subito al suo bilanciamento
3) bilanciati tutti gli elementi, si procede a bilanciare l'idrogeno ed infine l'ossigeno

Bilanciamo ad esempio la seguente reazione

$$Fe_2(CO_3)_3 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

Iniziamo bilanciando il ferro:
poiché vi è un atomo di ferro tra i prodotti di reazione e 2 tra i reagenti, moltiplichiamo per 2 il nitrato ferrico ponendogli davanti un coefficiente "2".

$$Fe_2(CO_3)_3 + HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

in tal modo abbiamo modificato anche il numero di atomi di azoto tra i prodotti di reazione che ora sono 6. Poiché tra i reagenti vi è un solo atomo di azoto, poniamo un coefficiente "6" davanti all'acido nitrico

$$Fe_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + H_2CO_3$$

Ora sia il ferro che l'azoto sono bilanciati. Bilanciamo il carbonio. Vi sono 3 atomi di carbonio tra i reagenti e 1 tra i prodotti di reazione. Poniamo quindi un coefficiente "3" davanti all'acido carbonico

$$Fe_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2CO_3$$

Verifichiamo l'idrogeno. 6 atomi tra i reagenti, 6 atomi tra i prodotti di reazione. L'idrogeno è bilanciato.
Verifichiamo l'ossigeno. 27 atomi tra i reagenti, 27 tra i prodotti di reazione. L'equazione è bilanciata!
Una volta che l'equazione è bilanciata siamo in grado di effettuare considerazioni di tipo quantitativo sulla reazione.
Nel caso della reazione appena bilanciata possiamo ad esempio affermare che una molecola di carbonato ferrico $Fe_2(CO_3)_3$ necessita di 6 molecole di acido nitrico HNO_3 per reagire e che da tale reazione si producono 2 molecole di nitrato ferrico $Fe(NO_3)_3$ e 3 di acido carbonico H_2CO_3.

Inoltre, a seguito della proporzionalità esistente tra numero di molecole e numero di moli, i coefficienti stechiometrici rappresentano contemporaneamente anche il numero di moli di ciascuna sostanza, coinvolte nella reazione chimica.
Ciò è fondamentale poiché ci permette di trasformare i rapporti numerici in proporzioni ponderali, consentendoci di calcolare le quantità in peso che partecipano alle reazioni chimiche.
Ad esempio, dopo aver calcolato il peso molare delle diverse specie chimiche,

$$PM_{Fe_2(CO_3)_3} = 292 g/mol \qquad PM_{HNO_3} = 63 g/mol$$

$$PM_{Fe(NO_3)_3} = 242 g/mol \qquad PM_{H_2CO_3} = 62 g/mol$$

possiamo calcolare quanti grammi di ciascun composto partecipano alla reazione chimica, moltiplicando il peso molare di ciascuno per il numero di moli con cui ciascuna sostanza compare nella reazione.

Possiamo in definitiva affermare che 292 g di carbonato ferrico (1 mole x 292 g/mol) reagiscono con 378 g di acido nitrico (6 moli x 63 g/mol) per dare 484 g di nitrato ferrico (2 moli x 242 g/mol) e 186 g di acido carbonico (3 moli x 62 g/mol).

10.2 Reazioni di ossidoriduzione

Ossidazione - Un elemento chimico si ossida quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione aumenta. Una reazione di ossidazione comporta quindi un trasferimento di elettroni. Un atomo che si ossida perde tanti elettroni quanti sono indicati dalla variazione del suo numero di ossidazione (Δnox).

Riduzione - Un elemento chimico si riduce quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione diminuisce. Una reazione di riduzione comporta quindi un trasferimento di elettroni. Un atomo che si riduce acquista tanti elettroni quanti sono indicati dalla variazione del suo numero di ossidazione (Δnox).

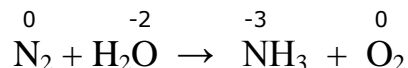
E' allora evidente che quando, durante una reazione chimica, un elemento si ossida, perdendo elettroni, dovrà esistere un altro elemento che, acquistandoli, si riduce. Le reazioni di ossidazione e di riduzione devono perciò necessariamente avvenire contemporaneamente. Si parla pertanto di reazioni di ossidoriduzione o di **reazioni redox**.

Bilanciare una reazione redox è più complicato che bilanciare una reazione in cui non vi è trasferimento di elettroni.
In generale per bilanciare una reazione redox è necessario porre davanti agli elementi che si ossidano e che si riducono dei coefficienti tali da garantire l'eguaglianza tra il numero di elettroni persi da un elemento ed il numero di elettroni acquistati dall'altro (**bilancio degli elettroni**).

Le reazioni redox possono essere proposte in due modi: in forma molecolare o in forma ionica netta.

10.3 Strategia di bilanciamento delle reazioni redox in forma molecolare

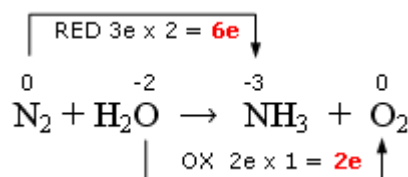
Prima di procedere al bilanciamento è ovviamente necessario verificare che la reazione sia effettivamente una "redox". E' cioè necessario verificare che almeno due elementi abbiano subito durante la reazione dei cambiamenti nei numeri di ossidazione.
Ciò risulta particolarmente evidente quando un elemento si trova da un lato della linea di reazione allo stato elementare (nox = 0) e dall'altro si trova legato all'interno di un composto (nox ≠ 0).
In tutti gli altri casi è necessario calcolare i numeri di ossidazione, scrivendo i numeri di ossidazione variati sopra i rispettivi elementi.

$$\overset{0}{N_2} + H_2\overset{-2}{O} \rightarrow \overset{-3}{N}H_3 + \overset{0}{O_2}$$

1) **Calcolo elettroni ceduti/acquistati**. Si uniscono con una freccia gli atomi dell'elemento che si ossida e con un'altra gli atomi dell'elemento che si riduce, individuando in tal modo le semireazioni di ossidazione e di riduzione. In corrispondenza di ciascuna freccia si scrive il numero di elettroni persi ed acquistati, calcolato come prodotto tra la variazione (in aumento o in diminuzione) del numero di ossidazione (Δnox), ed il numero di atomi (indice) dell'elemento che reagisce.
Nell'esempio che segue:

- l'Azoto diminuisce il suo nox (riduzione) passando da 0 a -3 con una variazione di 3 elettroni (Δnox = 3) che, moltiplicati per i 2 atomi di azoto presenti in N_2, cioè per l'indice dell'elemento che si riduce, danno 6 elettroni acquistati
- L'ossigeno aumenta il suo nox (ossidazione) pssando da -2 a 0, con una variazione di 2 elettroni che, moltiplicati per l'unico atomo di Ossigeno presente in H_2O, cioè per l'indice dell'elemento che si ossida, danno 2 elettroni ceduti

RED 3e x 2 = **6e**

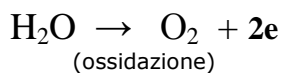
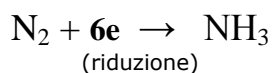
$$\overset{0}{N_2} + H_2\overset{-2}{O} \rightarrow \overset{-3}{N}H_3 + \overset{0}{O_2}$$

OX 2e x 1 = **2e**

In altre parole i due atomi di azoto che si riducono, acquistando ciascuno 3 elettroni, catturano complessivamente 6 elettroni, mentre l'atomo di ossigeno presente nell'acqua, che si ossida, perde in tutto due elettroni.

2) **Scrittura semireazioni e bilancio di massa -** Si scrivono le due semireazioni di riduzione e di ossidazione. Si bilanciano gli elementi che si ossidano e che si riducono (bilancio di massa). Nel caso in cui il bilancio di massa implichi una variazione del coefficiente che precede un reagente è necessario moltiplicare per lo stesso numero anche gli elettroni trasferiti nella semireazione, aggiornando il numero di elettroni persi o acquistati.

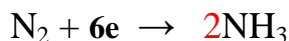
$$N_2 + \mathbf{6e} \rightarrow NH_3$$

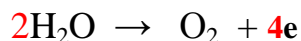
(riduzione)

$$H_2O \rightarrow O_2 + \mathbf{2e}$$

(ossidazione)

In questo caso:

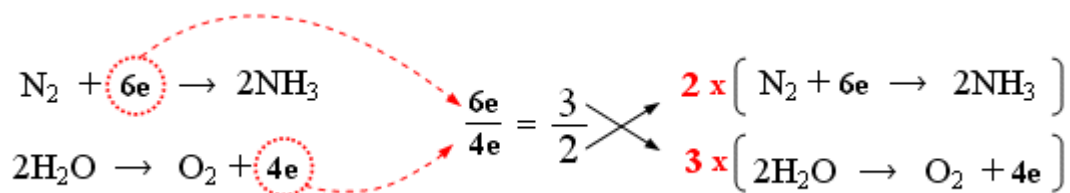
- aggiungiamo un 2 davanti all'ammoniaca per bilanciare l'Azoto

$$N_2 + \mathbf{6e} \rightarrow 2NH_3$$

- aggiungiamo un 2 davanti all'acqua per bilanciare l'Ossigeno e aggiorniamo a 4 gli elettroni persi durante la semireazione di ossidazione (ogni molecola d'acqua cede infatti 2 elettroni, 2 molecole d'acqua ne cedono 4)

$$2H_2O \rightarrow O_2 + \mathbf{4e}$$

3) **Calcolo del rapporto di scambio elettronico e bilancio elettronico** - Si calcola il *rapporto di scambio elettronico* tra la specie che si riduce e quella che si ossida (rapporto tra elettroni acquistati ed elettroni ceduti). In questo caso il rapporto sarà 6/4 = 3/2. In altre parole per ogni 3 elettroni assorbiti dalla semireazione di riduzione, 2 elettroni vengono ceduti dalla semireazione di ossidazione. Si utilizzano numeratore e denominatore del rapporto di scambio per moltiplicare, in croce, entrambi i membri delle due semireazioni.. In altre parole si usa il numero trovato in una semireazione per moltiplicare l'altra (e viceversa) in modo che siano bilanciati (minimo comune multiplo) gli elettroni trasferiti (bilancio elettronico).

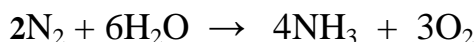
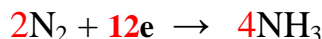
$$N_2 + \mathbf{6e} \rightarrow 2NH_3 \qquad 2H_2O \rightarrow O_2 + \mathbf{4e} \qquad \frac{\mathbf{6e}}{\mathbf{4e}} = \frac{3}{2}$$

$$\mathbf{2\ x}\left(N_2 + \mathbf{6e} \rightarrow 2NH_3 \right)$$

$$\mathbf{3\ x}\left(2H_2O \rightarrow O_2 + \mathbf{4e} \right)$$

Infatti 2 molecole biatomiche di azoto acquistano complessivamente 12 elettroni, mentre i 6 atomi di ossigeno presenti nelle 6 molecole di acqua perdono complessivamente 12 elettroni.
Sommando membro a membro le due semireazioni si ottiene infine la reazione bilanciata

$$2N_2 + \mathbf{12e} \rightarrow 4NH_3$$

$$6H_2O \rightarrow 3O_2 + \mathbf{12e}$$

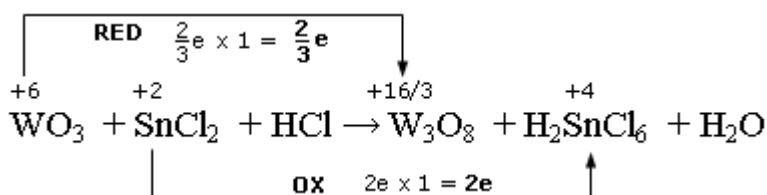
$$2N_2 + 6H_2O \rightarrow 4NH_3 + 3O_2$$

10.3.1 Bilanciamento con numeri di ossidazione frazionari

I numeri di ossidazione frazionari sono numeri di ossidazione medi.
Nel caso dell'ottossido di triwolframio (W_3O_8), ad esempio, due atomi di Wolframio presentano nox +6, mentre il terzo presenta nox +4. Ciascun atomo di Wolframio ha dunque un numero di ossidazione medio pari +16/3.

1) **Calcolo elettroni ceduti/acquistati**.

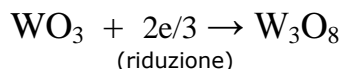
RED $\frac{2}{3}e \times 1 = \frac{2}{3}e$

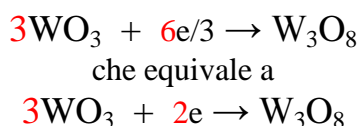
$$\overset{+6}{WO_3} + \overset{+2}{SnCl_2} + HCl \rightarrow \overset{+16/3}{W_3O_8} + \overset{+4}{H_2SnCl_6} + H_2O$$

OX 2e x 1 = 2e

La variazione nel numero di ossidazione del Wolframio è Δnox = 6 - 16/3 = 2/3.
Ovviamente in questo caso la variazione nel numero di ossidazione non ha significato fisico (un atomo di Wolframio non può acquistare 2/3 di un elettrone), ma può essere comunque utilizzata per il bilanciamento.

2) **Scrittura semireazioni e bilancio di massa**
Scriviamo e bilanciamo le semireazioni

$$WO_3 + 2e/3 \longrightarrow W_3O_8$$
(riduzione)

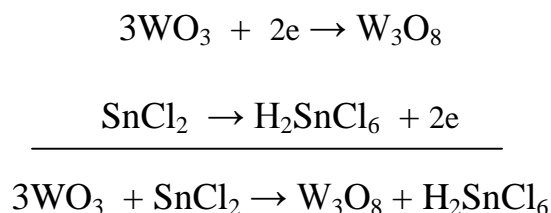
$$SnCl_2 \longrightarrow H_2SnCl_6 + 2e$$
(ossidazione)

Lo Stagno è già bilanciato. Bilanciamo il Wolframio ed aggiorniamo il numero di elettroni acquistati da 3 atomi di Wolframio

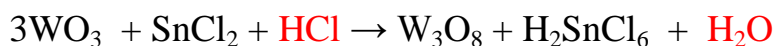
$$3WO_3 + 6e/3 \longrightarrow W_3O_8$$
che equivale a
$$3WO_3 + 2e \longrightarrow W_3O_8$$

Il rapporto di scambio elettronico è 2/2 = 1. Le due semireazioni sono già bilanciate per quel che riguarda il numero di elettroni scambiati (la semireazione di ossidazione cede 2 elettroni, tanti quanti ne acquista la semireazione di riduzione).

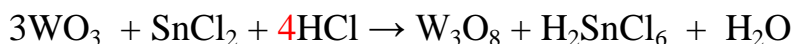
Sommiamo membro a membro le due semireazioni

$$3WO_3 + 2e \longrightarrow W_3O_8$$

$$SnCl_2 \longrightarrow H_2SnCl_6 + 2e$$

$$3WO_3 + SnCl_2 \longrightarrow W_3O_8 + H_2SnCl_6$$

Aggiungiamo le altre specie chimiche che partecipavano alla reazione, ma che non avevano variato il loro numero di ossidazione.

$$3WO_3 + SnCl_2 + HCl \longrightarrow W_3O_8 + H_2SnCl_6 + H_2O$$

e completiamo il bilanciamento

$$3WO_3 + SnCl_2 + 4HCl \longrightarrow W_3O_8 + H_2SnCl_6 + H_2O$$

10.3.2 Reazioni redox di dismutazione o disproporzionamento

Si definiscono dismutazioni (o reazioni di ossidoriduzione interna) quei particolari processi redox in cui il trasferimento di elettroni avviene tra molecole di un medesimo composto. Un medesimo elemento è soggetto sia ad una riduzione che ad un'ossidazione.
Nell'esempio che segue, alcune molecole di ipoclorito si riducono a cloruro, altre si ossidano a clorato

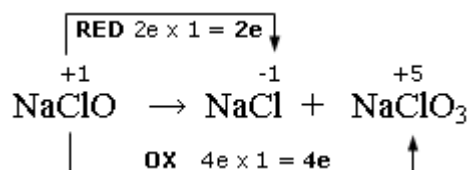
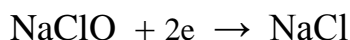
$$\overset{+1}{NaClO} \rightarrow \overset{-1}{NaCl} + \overset{+5}{NaClO_3}$$

RED 2e x 1 = 2e

OX 4e x 1 = 4e

Scriviamo e bilanciamo le semireazioni

$$NaClO + 2e \rightarrow NaCl$$

$$NaClO \rightarrow NaClO_3 + 4e$$

Il cloro è già bilanciato in entrambe le semireazioni.
Il rapporto di scambio elettronico è 2/4 = 1/2, pertanto moltiplichiamo rispettivamente per 2 e per 1 le due semireazioni per bilanciare gli elettroni scambiati

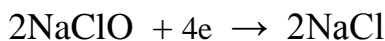
$$2 \times (NaClO + 2e \rightarrow NaCl) = 2NaClO + 4e \rightarrow 2NaCl$$

$$1 \times (NaClO \rightarrow NaClO_3 + 4e) = NaClO \rightarrow NaClO_3 + 4e$$

sommiamo membro a membro

$$2NaClO + 4e \rightarrow 2NaCl$$

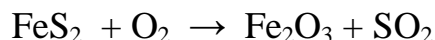
$$NaClO \rightarrow NaClO_3 + 4e$$

$$3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$$

Ogni tre molecole di ipoclorito che dismutano, due si riducono a cloruro ed una si ossida a ipoclorito.

10.3.3 Redox con più di due elementi che variano il nox

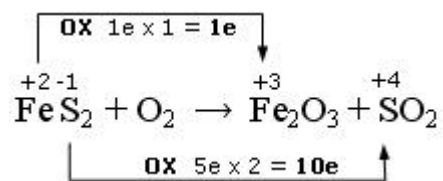
In reazioni redox complesse in cui più di due elementi variano il loro numero di ossidazione risulta più conveniente eseguire il bilancio elettronico aggiornando i coefficienti solo per i reagenti. Si sommano quindi le due semireazioni e si esegue successivamente il bilancio di massa aggiornando i coefficienti anche dei prodotti di reazione

Esempio 1)
Si consideri la seguente reazione

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

Qui abbiamo due elementi che si ossidano. Il Ferro che passa da ferroso (+2) a ferrico (+3) e lo Zolfo che passa da -1 a + 4.

OX 1e x 1 = 1e

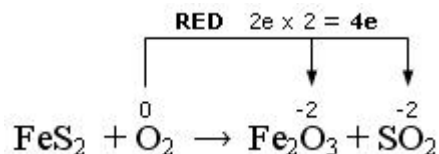
$$\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{S_2} + O_2 \longrightarrow \overset{+3}{Fe_2}O_3 + \overset{+4}{S}O_2$$

OX 5e x 2 = 10e

Nell'altra semireazione l'Ossigeno si riduce passando da 0 a -2

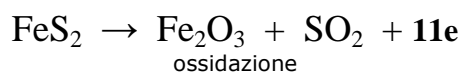
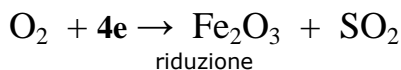
RED 2e x 2 = 4e

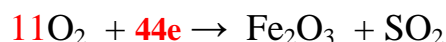
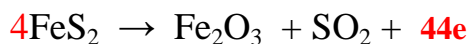
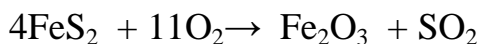
$$FeS_2 + \overset{0}{O_2} \longrightarrow Fe_2\overset{-2}{O_3} + S\overset{-2}{O_2}$$

Scriviamo la semireazione di ossidazione

$$FeS_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + \mathbf{11e}$$

ossidazione

Scriviamo la semireazione di riduzione

$$O_2 + \mathbf{4e} \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

riduzione

Il rapporto di scambio elettronico è **11/4**. Eseguiamo il bilancio elettronico moltiplicando per 4 i reagenti della semireazione di ossidazione e per 11 i reagenti della semireazione di riduzione.

$$4FeS_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + \mathbf{44e}$$

$$11O_2 + \mathbf{44e} \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

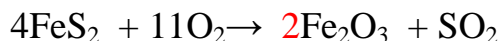
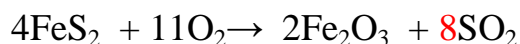
Combiniamo le due semireazioni

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

ed ora completiamo il bilancio di massa aggiornando i coefficienti dei prodotti.
Bilanciamo il Ferro

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + SO_2$$

e poi lo Zolfo

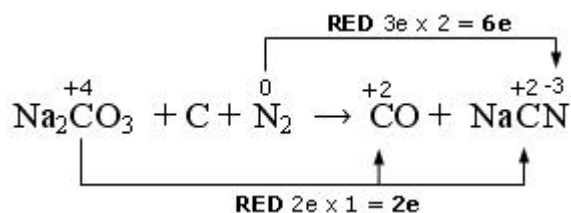
$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Esempio 2)
Si consideri la seguente reazione

$$Na_2CO_3 + C + N_2 \longrightarrow CO + NaCN$$

In questo caso vi sono due elementi che si riducono. L'Azoto che passa da 0 a -3 ed il Carbonio del carbonato che passa da +4 a +2

$$\overset{+4}{Na_2CO_3} + C + \overset{0}{N_2} \rightarrow \overset{+2}{CO} + Na\overset{+2\,-3}{CN}$$

RED 3e x 2 = 6e

RED 2e x 1 = 2e

Nell'altra semireazione il Carbonio elementare si ossida passando da 0 a +2.

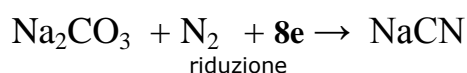
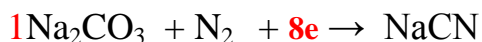
$$Na_2CO_3 + \overset{0}{C} + N_2 \rightarrow \overset{+2}{CO} + Na\overset{+2}{C}N$$

OX 2e x 1 = 2e

Scriviamo la semireazione di riduzione

$$Na_2CO_3 + N_2 + \mathbf{8e} \xrightarrow[\text{riduzione}]{} NaCN$$

Scriviamo la semireazione di ossidazione

$$C \xrightarrow[\text{osidazione}]{} CO + NaCN + \mathbf{2e}$$

Il rapporto di scambio elettronico è 8/2 = **4/1**. Eseguiamo il bilancio elettronico moltiplicando per 1 i reagenti della semireazione di riduzione e per 4 i reagenti della semireazione di riduzione

$$1Na_2CO_3 + N_2 + \mathbf{8e} \rightarrow NaCN$$

$$4C \rightarrow CO + NaCN + \mathbf{8e}$$

Combiniamo le due semireazioni

$$Na_2CO_3 + N_2 + \mathbf{4C} \rightarrow CO + NaCN$$

ed ora completiamo il bilancio di massa aggiornando i coefficienti dei prodotti.
Bilanciamo il Sodio

$$Na_2CO_3 + N_2 + \mathbf{4C} \rightarrow CO + 2NaCN$$

ed infine l'Ossigeno

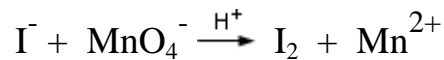
$$Na_2CO_3 + N_2 + \mathbf{4C} \rightarrow 3CO + 2NaCN$$

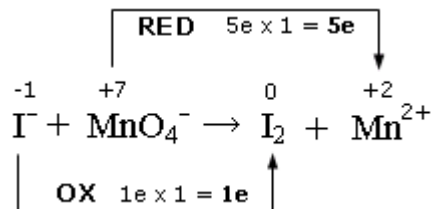
10.4 Strategia di bilanciamento di reazioni redox in forma ionica netta

Spesso le reazioni redox vengono rappresentate in forma ionica netta, riportando solo gli ioni e le molecole indissociate nelle quali avviene un cambiamento del numero di ossidazione ed eventualmente, se necessario ioni $\mathbf{H^+}$, $\mathbf{OH^-}$ e molecole di $\mathbf{H_2O}$ a seconda che la reazione avvenga in ambiente acido, basico o neutro.
Quando una redox viene proposta in forma ionica è necessario specificare se essa decorre in ambiente acido, basico o neutro. Più correttamente, se la reazione decorre in ambiente acido dovrebbe comparire uno ione H^+ sopra la freccia di reazione, mentre se decorre in ambiente basico dovrebbe comparire uno ione OH^- sopra la freccia di reazione.

La strategia di bilanciamento prevede

- bilancio elettroni (conservazione degli elettroni scambiati)
- bilancio cariche (conservazione della carica elettrica)
- bilancio masse (conservazione della massa)

Esempio 1 – redox in forma ionica in ambiente acido

$$I^- + MnO_4^- \xrightarrow{H^+} I_2 + Mn^{2+}$$

1) si scrivono i numeri di ossidazione e si individuano le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Si calcola il numero di elettroni persi ed acquistati, come variazione del valore dei numeri di ossidazione (**Δnox**), moltiplicato per il numero di atomi (**indice**) dell'elemento che reagisce. Nell'esempio il Manganese diminuisce il suo nox (riduzione) da +7 a +2, con una variazione di 5 elettroni, mentre lo Iodio passa da -1 a 0 (ossidazione) con una variazione di 1 elettrone

RED 5e x 1 = **5e**

$$\overset{-1}{I^-} + \overset{+7}{Mn}O_4^- \rightarrow \overset{0}{I_2} + \overset{+2}{Mn^{2+}}$$

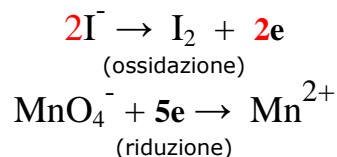
OX 1e x 1 = **1e**

2) Si scrivono le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Si bilanciano gli elementi che si ossidano e si riducono e, se necessario, si aggiornano gli elettroni trasferiti. Nell'esempio che segue dobbiamo bilanciare lo Iodio ed aggiornare a 2 il numero di elettroni persi durante la semireazione di ossidazione (1 elettrone per ciascun atomo di Iodio)

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$$

(ossidazione)

$$MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+}$$

(riduzione)

3) Si esegue il bilancio di carica per ogni semireazione con ioni H^+ (ambiente acido) e, se necessario, si aggiungono molecole di acqua per ribilanciare la massa eventualmente squilibratasi. Si determina quindi il **rapporto di scambio elettronico**, (rapporto tra elettroni persi ed elettroni acquistati),

La semireazione di ossidazione è già a posto in quanto presenta due cariche negative tra i reagenti e due cariche negative tra i prodotti (i due elettroni)

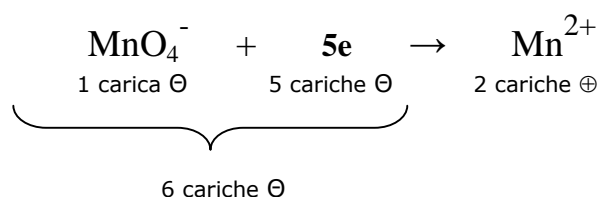
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$$

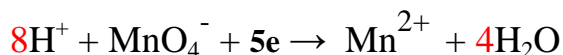
2 cariche Θ — 2 cariche Θ

La semirazione di riduzione presenta 6 cariche negative tra i reagenti (uno ione e 5 elettroni) e 2 cariche positive tra i prodotti.

$$MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+}$$

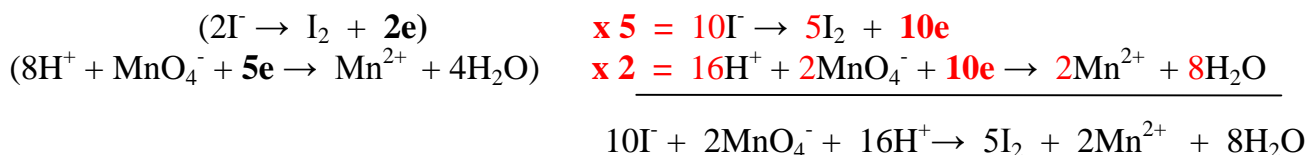
1 carica Θ — 5 cariche Θ — 2 cariche ⊕

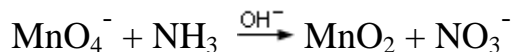
6 cariche Θ

Aggiungiamo 8 ioni H^+ tra i reagenti per bilanciare la carica e 4 molecole d'acqua tra i prodotti per ribilanciare la massa

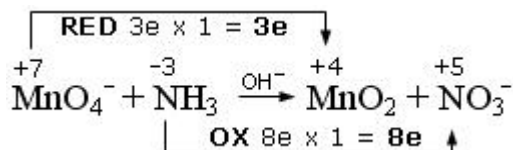
$$8H^+ + MnO_4^- + \mathbf{5e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Il rapporto di scambio elettronico tra le due semireazioni è **2/5** (per ogni 2 elettroni persi dalla semireazione di ossidazione vi sono 5 elettroni acquistati dalla semireazione di riduzione)

4) Si usa rapporto di scambio elettronico per il bilancio degli elettroni. Si usa il numero di elettroni trovato in una semireazione per moltiplicare l'altra (e viceversa) in modo che siano bilanciati gli elettroni trasferiti. Si sommano quindi le due semireazioni

$$(2I^- \longrightarrow I_2 + \mathbf{2e}) \quad \mathbf{x\ 5} = 10I^- \longrightarrow 5I_2 + \mathbf{10e}$$
$$(8H^+ + MnO_4^- + \mathbf{5e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O) \quad \mathbf{x\ 2} = 16H^+ + 2MnO_4^- + \mathbf{10e} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

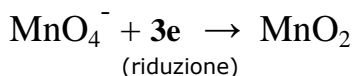
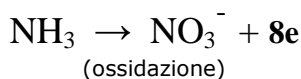
$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

5) Nel caso tutti i coefficienti siano divisibili per un medesimo numero, si esegue la semplificazione.

Esempio 2 – redox in forma ionica in ambiente basico

$$MnO_4^- + NH_3 \xrightarrow{OH^-} MnO_2 + NO_3^-$$

1) si scrivono i numeri di ossidazione e si individuano le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Si calcola il numero di elettroni persi ed acquistati, come variazione del valore dei numeri di ossidazione (**Δnox**), moltiplicato per il numero di atomi (**indice**) dell'elemento che reagisce. In questo caso si tratta di una redox in cui il Manganese (nox = +7) si riduce, diminuendo il suo numero di ossidazione a +4 (Δnox = 3e) e l'Azoto (-3) si ossida, aumentando il suo numero di ossidazione a +5 (Δnox = 8e).

RED 3e x 1 = **3e**

$$\overset{+7}{Mn}O_4^- + \overset{-3}{N}H_3 \xrightarrow{OH^-} \overset{+4}{Mn}O_2 + \overset{+5}{N}O_3^-$$

OX 8e x 1 = **8e**

2) si scrivono le semireazioni di ossidazione e di riduzione Si bilanciano gli elementi che si ossidano e si riducono e, se necessario, si aggiornano gli elettroni trasferiti. Nell'esempio che segue sia l'Azoto che il Manganese risultano già bilanciati.

$$NH_3 \longrightarrow NO_3^- + \mathbf{8e}$$

(ossidazione)

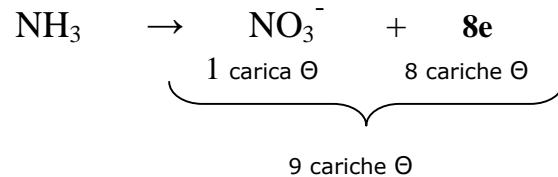
$$MnO_4^- + \mathbf{3e} \longrightarrow MnO_2$$

(riduzione)

3) Si esegue il bilancio di carica per ogni semireazione con ioni OH- (ambiente basico) e, se necessario, si aggiungono molecole di acqua per ribilanciare la massa eventualmente squilibratasi. Si determina quindi il **rapporto di scambio elettronico**, (rapporto tra elettroni persi ed elettroni acquistati),

La semireazione di ossidazione presenta 9 cariche negative tra i prodotti e nessuna carica tra i reagenti

$$NH_3 \rightarrow \underbrace{NO_3^- \quad + \quad 8e}_{9 \text{ cariche } \ominus}$$

1 carica Θ 8 cariche Θ

9 cariche Θ

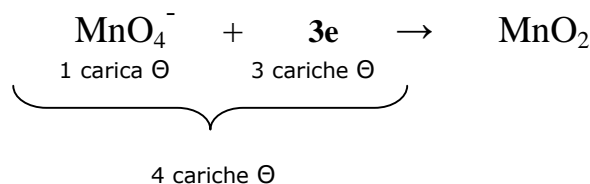
Aggiungiamo 9 ioni OH^- tra i reagenti per bilanciare la carica e 6 molecole d'acqua tra i prodotti per ribilanciare la massa

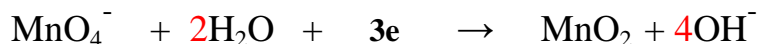
$$9OH^- + NH_3 \rightarrow NO_3^- + 6H_2O + \mathbf{8e}$$

La semirazione di riduzione presenta 4 cariche negative tra i reagenti (uno ione e 3 elettroni) e nessuna carica tra i prodotti.

$$\underbrace{MnO_4^- \quad + \quad 3e}_{4 \text{ cariche } \ominus} \rightarrow MnO_2$$

1 carica Θ 3 cariche Θ

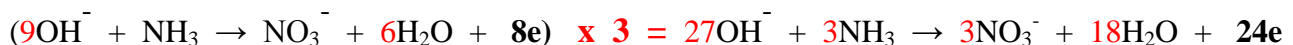
4 cariche Θ

Aggiungiamo 4 ioni OH^- tra i prodotti per bilanciare la carica e 2 molecole d'acqua tra i reagenti per ribilanciare la massa

$$MnO_4^- + 2H_2O + \mathbf{3e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

Il rapporto di scambio elettronico tra le due semireazioni è **8/3** (per ogni 8 elettroni persi dalla semireazione di ossidazione vi sono 3 elettroni acquistati dalla semireazione di riduzione)

4) Usiamo il rapporto di scambio elettronico per il bilancio degli elettroni. Si usa il numero di elettroni trovato in una semireazione per moltiplicare l'altra (e viceversa) in modo che siano bilanciati gli elettroni trasferiti. Si sommano quindi le due semireazioni

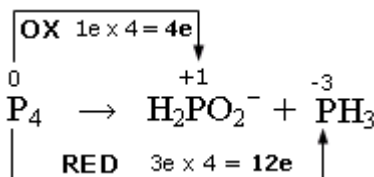
$$(9OH^- + NH_3 \rightarrow NO_3^- + 6H_2O + \mathbf{8e}) \ \mathbf{x\ 3} = 27OH^- + 3NH_3 \rightarrow 3NO_3^- + 18H_2O + \mathbf{24e}$$

$$(MnO_4^- + 2H_2O + \mathbf{3e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-) \ \mathbf{x\ 8} = 8MnO_4^- + 16H_2O + \mathbf{24e} \rightarrow 8MnO_2 + 32OH^-$$

$$= 8MnO_4^- + 3NH_3 \rightarrow 8MnO_2 + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O$$

5) Nel caso tutti i coefficienti siano divisibili per un medesimo numero, si esegue la semplificazione (in questo caso non è necessario).

Esempio 3 – Dismutazione in forma ionica in ambiente basico

$$P_4 \xrightarrow{OH^-} H_2PO_2^- + PH_3$$

1) si scrivono i numeri di ossidazione e si individuano le semireazioni di ossidazione e di riduzione. Si calcola il numero di elettroni persi ed acquistati, come variazione del valore dei numeri di ossidazione (**Δnox**), moltiplicato per il numero di atomi (**indice**) dell'elemento che reagisce. In questo caso si tratta di una dismutazione in cui il Fosforo elementare (nox = 0) si ossida, aumentando il suo numero di ossidazione a +1 (Δnox = 1e) e si riduce a -3, diminuendo il suo numero di ossidazione a -3 (Δnox = 3e).

OX 1e x 4 = **4e**

$$\overset{0}{P_4} \longrightarrow \overset{+1}{H_2PO_2^-} + \overset{-3}{PH_3}$$

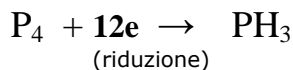
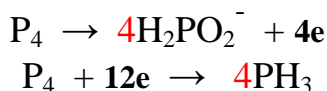
RED 3e x 4 = **12e**

2) si scrivono le semireazioni di ossidazione e di riduzione Si bilanciano gli elementi che si ossidano e si riducono e, se necessario, si aggiornano gli elettroni trasferiti.

$$P_4 \longrightarrow H_2PO_2^- + \mathbf{4e}$$

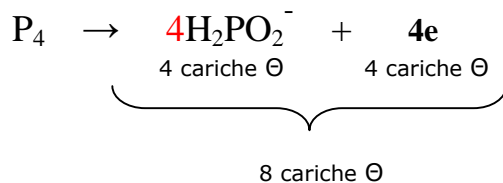
(ossidazione)

$$P_4 + \mathbf{12e} \longrightarrow PH_3$$

(riduzione)

bilanciamo gli atomi di Fosforo

$$P_4 \longrightarrow 4H_2PO_2^- + \mathbf{4e}$$
$$P_4 + \mathbf{12e} \longrightarrow 4PH_3$$

3) Si esegue il bilancio di carica per ogni semireazione con ioni OH^- (ambiente basico) e, se necessario, si aggiungono molecole di acqua per ribilanciare la massa eventualmente squilibratasi. Si determina quindi il **rapporto di scambio elettronico**, (rapporto tra elettroni persi ed elettroni acquistati),

La semireazione di ossidazione presenta 8 cariche negative tra i prodotti e nessuna carica tra i reagenti

$$P_4 \longrightarrow \underbrace{\underset{\text{4 cariche }\ominus}{4H_2PO_2^-} + \underset{\text{4 cariche }\ominus}{\mathbf{4e}}}_{\text{8 cariche }\ominus}$$

Aggiungiamo 8 ioni OH^- tra i reagenti per bilanciare la carica. La massa ora risulta bilanciata senza aggiungere acqua.

$$P_4 + 8OH^- \longrightarrow 4H_2PO_2^- + \mathbf{4e}$$

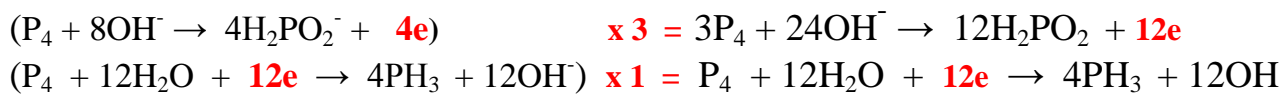
La semireazione di riduzione presenta 12 cariche negative tra i reagenti e nessuna carica tra i prodotti

$$P_4 + \underset{\text{12 cariche }\ominus}{\mathbf{12e}} \longrightarrow 4PH_3$$

Aggiungiamo 12 ioni OH^- tra i prodotti per bilanciare la carica e 12 molecole d'acqua tra i reagenti per ribilanciare la massa

$$P_4 + 12H_2O + \mathbf{12e} \rightarrow 4PH_3 + 12OH$$

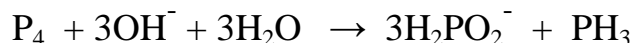
rapporto di scambio elettronico: 4/12 = 1/3

4) Usiamo il numero trovato in una semireazione per moltiplicare l'altra (e viceversa) in modo che siano bilanciati gli elettroni trasferiti (bilancio elettronico). Si sommano quindi le due semireazioni

$$(P_4 + 8OH^- \rightarrow 4H_2PO_2^- + \mathbf{4e}) \quad \mathbf{x\ 3} = 3P_4 + 24OH^- \rightarrow 12H_2PO_2 + \mathbf{12e}$$

$$(P_4 + 12H_2O + \mathbf{12e} \rightarrow 4PH_3 + 12OH^-) \quad \mathbf{x\ 1} = P_4 + 12H_2O + \mathbf{12e} \rightarrow 4PH_3 + 12OH$$

$$4P_4 + 12OH^- + 12H_2O \rightarrow 12H_2PO_2^- + 4PH_3$$

5) Nel caso tutti i coefficienti siano divisibili per un medesimo numero, si esegue la semplificazione. Dividiamo entrambi i membri dell'equazione chimica per 4

$$P_4 + 3OH^- + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_2^- + PH_3$$

10.5 Trasformazione di una redox proposta in forma molecolare in una redox in forma ionica

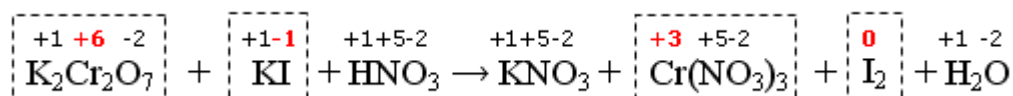
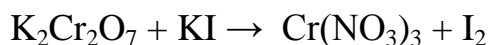
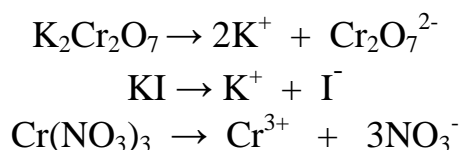
Per trasformare una reazione redox molecolare in forma ionica:

1. Si attribuisce ad ogni atomo il nox e si verifica in quali elementi esso subisca una variazione.
2. Si eliminano tutte le molecole i cui atomi mantengano il nox invariato durante la reazione
3. Le molecole rimanenti, i cui atomi abbiano subito variazioni di nox, vengono dissociate se si tratta di sali, acidi ed idrossidi. Non si dissociano in genere le molecole biatomiche dei gas ed i composti binari come ossidi, anidridi, perossidi, idruri etc.
4. Si osserva in quale ambiente avviene la reazione (acido, basico o neutro), per poter poi effettuare correttamente il bilancio di carica. In particolare si verifica se tra i composti sono presenti acidi o basi.
5. Si riportano nella reazione solo le molecole e gli ioni, ottenuti dalla dissociazione, che contengano atomi che abbiano subito variazioni di nox.

Esempio 1
Proviamo ad esempio a trasformare in forma ionica la seguente redox scritta in forma molecolare

$$K_2Cr_2O_7 + KI + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + Cr(NO_3)_3 + I_2 + H_2O$$

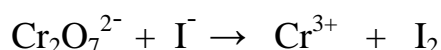
Assegniamo i numeri di ossidazione ed individuiamo le specie chimiche i cui atomi abbiano subito variazioni di nox

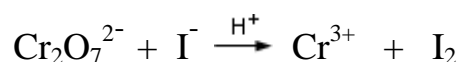
$$\overset{+1\ \mathbf{+6}\ -2}{\boxed{K_2Cr_2O_7}} + \overset{+1\mathbf{-1}}{\boxed{KI}} + \overset{+1+5-2}{HNO_3} \rightarrow \overset{+1+5-2}{KNO_3} + \overset{\mathbf{+3}\ +5-2}{\boxed{Cr(NO_3)_3}} + \overset{\mathbf{0}}{\boxed{I_2}} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

Il **Cromo** e lo **Iodio** sono gli elementi che variano il nox durante la reazione
Eliminiamo le specie chimiche che non contengono Cromo e Iodio

$$K_2Cr_2O_7 + KI \rightarrow Cr(NO_3)_3 + I_2$$

dissociamo, se possibile, le rimanenti

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$$
$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$
$$Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr^{3+} + 3NO_3^-$$

riportiamo nella reazione solo le molecole e gli ioni, ottenuti dalla dissociazione, che contengano Cromo e Iodio

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightarrow Cr^{3+} + I_2$$

L'ambiente è acido per presenza di HNO_3, per cui quando si effettuerà il bilancio di carica dovranno essere introdotti ioni H^+.
La reazione scritta in forma ionica netta è la seguente

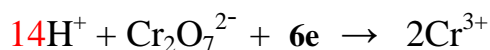
$$Cr_2O_7^{2-} + I^- \xrightarrow{H^+} Cr^{3+} + I_2$$

Bilanciamola.
Scriviamo la semireazione di riduzione del Cromo. Ciascun atomo di Cromo acquista 3 elettroni passando da un nox = +6 ad un nox = +3. Dunque i due atomi di Cromo dell'anione bicromato acquistano complessivamente 6 elettroni

$$Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow Cr^{3+}$$

Eseguiamo il bilancio di massa del cromo

$$Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow 2Cr^{3+}$$

Eseguiamo il bilancio di carica.
Ci sono 8 cariche negative tra i reagenti e 6 positive tra i prodotti. Aggiungiamo dunque 14 ioni H^+ tra i reagenti

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow 2Cr^{3+}$$

Ribilanciamo la massa aggiungendo 7 molecole di acqua tra i prodotti

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Scriviamo ora la semireazione di ossidazione dello Iodio. Ciascun atomo di Iodio perde 1 elettrone passando da un nox = -1 ad un nox = 0.

$$I^- \rightarrow I_2 + \mathbf{1e}$$

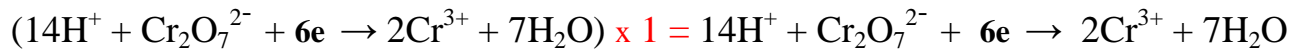
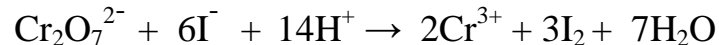
eseguiamo il bilancio di massa dello Iodio aggiornando il numero di elettroni persi

$$2I^- \rightarrow I_2 + \mathbf{2e}$$

La carica è già bilanciata essendoci due cariche negative sia tra i reagenti che tra i prodotti.

Il rapporto di scambio elettronico è di 6/2 = **3/1.** Moltiplichiamo dunque per 1 la semireazione di riduzione e per 3 la semireazione di ossidazione

$$(14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O) \times 1 = 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$(2I^- \rightarrow I_2 + \mathbf{2e}) \times \mathbf{3} = 6I^- \rightarrow 3I_2 + \mathbf{6e}$$

Sommiamo membro a membro le due semireazioni ed otteniamo

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

A questo punto possiamo utilizzare i coefficienti trovati per scrivere l'equazione completa in forma molecolare

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HNO_3 \rightarrow KNO_3 + 2Cr(NO_3)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

Si può notare come tra i prodotti di reazione manchino 7 ioni K^+ e 7 ioni NO_3^-. Aggiungiamo dunque un coefficiente 8 davanti al nitrato di potassio

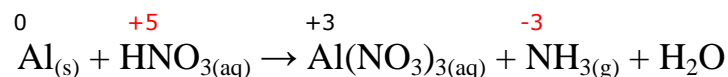
$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HNO_3 \rightarrow 8KNO_3 + 2Cr(NO_3)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

Ciò equivale ad aver aggiunto 14 ioni spettatori (ioni che non partecipano alla redox) alla reazione.

Esempio 2

$$Al_{(s)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow Al(NO_3)_{3(aq)} + NH_{3(g)} + H_2O$$

Dalle notazioni di fase (i pedici che indicano lo stato fisico delle specie che partecipano alla reazione) deduciamo che l'acido nitrico si trova in soluzione acquosa e quindi la reazione avviene in **ambiente acido**. Individuiamo gli elementi che variano il loro numero di ossidazione.

$$\overset{0}{Al}_{(s)} + H\overset{+5}{N}O_{3(aq)} \rightarrow \overset{+3}{Al}(NO_3)_{3(aq)} + \overset{-3}{N}H_{3(g)} + H_2O$$

L'**Alluminio** e l'**Azoto** sono gli elementi che variano il nox durante la reazione
Eliminiamo le specie chimiche che non contengono Alluminio e azoto

$$Al + HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + NH_3$$

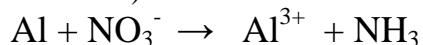
dissociamo, se possibile, le rimanenti

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

$$Al(NO_3)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^-$$

riportiamo nella reazione solo le molecole e gli ioni, ottenuti dalla dissociazione, che contengano Alluminio e Azoto. Tenendo tuttavia conto del fatto che l'anione nitrato in parte si riduce ad

ammoniaca ed in parte rimane inalterato, possiamo escluderlo dai prodotti di reazione (in quanto come prodotto di reazione non partecipa alla redox).

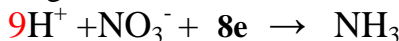
$$Al + NO_3^- \rightarrow Al^{3+} + NH_3$$

Scriviamo la semireazione di ossidazione dell'Alluminio. Ciascun atomo di Alluminio perde 3 elettroni passando da un nox = 0 ad un nox = +3.

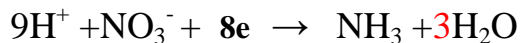
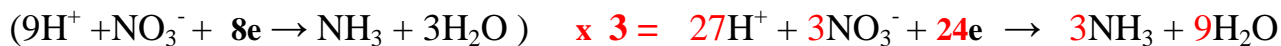
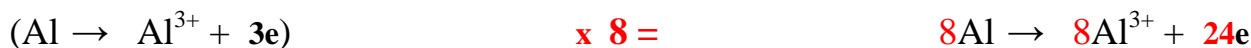
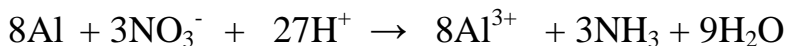
$$Al \rightarrow Al^{3+} + \mathbf{3e}$$

La semireazione è già bilanciata in massa (un atomo di alluminio per parte) e carica (nessuna carica tra i reagenti; 3 cariche positive + 3 negative = carica nulla tra i prodotti).
Scriviamo la semireazione di riduzione dell'Azoto. Ciascun atomo di Azoto acquista 8 elettroni passando da un nox = +5 ad un nox = -3.

$$NO_3^- + \mathbf{8e} \rightarrow NH_3$$

La semireazione è già bilanciata in massa (un atomo di Azoto per parte).
Eseguiamo il bilancio di carica. Ci sono 9 cariche negative tra i reagenti e nessuna carica tra i prodotti. Aggiungiamo dunque 9 ioni H^+ tra i reagenti

$$9H^+ + NO_3^- + \mathbf{8e} \rightarrow NH_3$$

Ribilanciamo la massa aggiungendo 3 molecole di acqua tra i prodotti

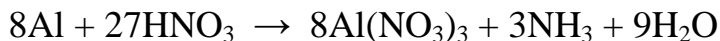
$$9H^+ + NO_3^- + \mathbf{8e} \rightarrow NH_3 + 3H_2O$$

Il rapporto di scambio elettronico è di **3/8.** Effettuiamo dunque il bilancio elettronico, moltiplicando per 8 la semireazione di ossidazione e per 3 la semireazione di riduzione.

$$(Al \rightarrow Al^{3+} + \mathbf{3e}) \quad \mathbf{x\ 8 =} \quad 8Al \rightarrow 8Al^{3+} + \mathbf{24e}$$

$$(9H^+ + NO_3^- + \mathbf{8e} \rightarrow NH_3 + 3H_2O) \quad \mathbf{x\ 3 =} \quad 27H^+ + 3NO_3^- + \mathbf{24e} \rightarrow 3NH_3 + 9H_2O$$

Sommiamo membro a membro

$$8Al + 3NO_3^- + 27H^+ \rightarrow 8Al^{3+} + 3NH_3 + 9H_2O$$

A questo punto possiamo utilizzare i coefficienti trovati per scrivere l'equazione completa in forma molecolare

$$8Al + 27HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_3 + 9H_2O$$

Si noti come si siano aggiunti 24 ioni NO_3^- spettatori tra i reagenti e 24 tra i prodotti di reazione.

10.6 Rapporti ponderali: calcolo delle quantità che reagiscono

Ricordando che i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica bilanciata rappresentano, in scala macroscopica, il numero di moli delle sostanze che reagiscono è allora possibile determinare i rapporti in peso, o rapporti ponderali, tra le specie chimiche.

Ricordiamo che il numero di moli (n) di una sostanza chimica è pari al suo peso in grammi (W), diviso il suo peso molare (P_M)

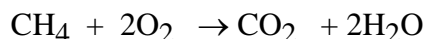
$$n = \frac{W}{P_M}$$

Se dunque dobbiamo calcolare a quanti grammi corrispondono 2,7 moli di anidride carbonica CO_2, dopo aver calcolato il peso molare consultando la tabella periodica (PM = Peso atomico carbonio + 2 volte il Peso atomico dell'ossigeno = 12 + 2 x 16 = 44), si avrà

$$W = n \cdot P_M = 2{,}7 \cdot 44 = 118{,}8g$$

Esempi di calcolo ponderale

1) Data la reazione

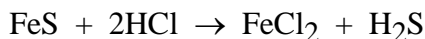
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Calcolare quanta acqua si forma bruciando 1 Kg di metano.

Dopo aver determinato il peso molare del metano (16 g) ed il peso molare dell'acqua (18g), li moltiplichiamo per i rispettivi coefficienti stechiometrici definendo in tal modo il rapporto in peso in cui reagiscono i due composti, pari a 16/36. In altre parole per ogni 16 grammi di metano che reagiscono si formano 36 grammi di acqua.
Possiamo allora impostare la seguente proporzione

$$16 : 36 = 1000 : x$$

che risolta ci da il seguente risultato: x = 2250 g

2) data la reazione

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

calcolare quanti grammi di cloruro ferroso si formano facendo reagire 100 g di solfuro ferroso con 80 g di acido cloridrico. Calcolare quale dei due reagenti non si consuma completamente e quanto ne rimane alla fine della reazione.

Il peso molare del solfuro ferroso FeS è 87,85 g, dell'acido cloridrico HCl 36,45 g (2 moli peseranno allora 2 x 36,45 = 72,9 g) , del cloruro ferroso $FeCl_2$ 126,75 g
Verifichiamo allora se 100 g di FeS reagiscono effettivamente con 80 g di HCl, impostando la seguente proporzione

$$87{,}85 : 72.9 = 100 : x$$

da cui x = 82,98 g di acido cloridrico

Ciò significa che 100 grammi di FeS reagiscono con 82,98 g di HCl. Ma nel sistema sono presenti solo 80 g di HCl. Ne deduciamo che non tutti i 100 g di FeS sono in grado di reagire, mentre l'acido cloridrico reagirà completamente. L'acido cloridrico rappresenta la specie chimica limitante.

Vediamo allora quanti grammi di FeS reagiscono con 80 g di HCl, impostando la seguente proporzione

$$87{,}85 : 72{,}9 = y : 80$$

da cui y = 96,41 g di FeS

Alla fine della reazione troveremo perciò che 100 - 96,41 = 3,59 g di FeS non hanno reagito.

Per calcolare ora quanto $FeCl_2$ si forma possiamo impostare una proporzione partendo indifferentemente dal peso di HCl (80g) o di FeS (96,41 g) che reagiscono. Le due proporzioni sono le seguenti

$$72,9 \ : \ 126,75 \ = \ 80 \ : z$$

$$87,85 \ : \ 126,75 \ = \ 96,41 \ : \ z$$

da cui z = 139,1 g di $FeCl_2$.

11 Stato gassoso

Lo stato di aggregazione di una sostanza, solido, liquido o aeriforme, dipende, oltre che dal tipo e dall'intensità delle forze intermolecolari, dai valori che assumono la **pressione** P, la **temperatura** T ed il **volume** V. Per questo motivo tali grandezze sono dette **variabili di stato**.

Nello stato gassoso le distanze tra le molecole risultano molto elevate, poiché le particelle possiedono energia cinetica sufficiente a vincere le forze di attrazione intermolecolari e sono perciò in grado di separarsi. Il moto caotico delle particelle allo stato gassoso determina il fenomeno della **diffusione**, per il quale un gas occupa sempre tutto lo spazio a sua disposizione e presenta per questo motivo forma e volume del recipiente che lo contiene.

Il ***Volume*** è definito come la porzione di spazio occupata da un corpo. Esso viene misurato in m^3 ed in chimica, più spesso in litri (*L*).

La ***Temperatura*** misura la capacità di un corpo di dare sensazioni di caldo e freddo. Più precisamente essa è una misura dell'energia cinetica media delle particelle che costituiscono un corpo.

La temperatura si misura in
1) gradi centigradi o Celsius (°C)
2) gradi assoluti o Kelvin (K)
3) gradi Fahreneit (°F).

La scala Celsius (t) è convenzionalmente costruita assegnando al ghiaccio fondente la temperatura di 0 °C e all'acqua bollente la temperatura di 100 °C.

La scala delle temperature assolute (T) è costruita partendo dalla constatazione che la più bassa temperatura Celsius corrisponde a -273,15°C. Poiché non sono possibili temperature inferiori, tale valore rappresenta lo zero assoluto delle temperature.
La scala delle temperature assolute si ottiene quindi traslando l'origine della scala Celsius dagli 0°C a -273,15°C.
E' evidente quindi che per trasformare i gradi Celsius in gradi Kelvin è sufficiente utilizzare la seguente relazione di conversione

$$T = t + 273{,}15$$

Così, ad esempio, lo zero della scala Celsius corrisponde a 273,15 K, mentre l'acqua bolle a 373,15 K.

Nella scala Fahreneit al ghiaccio fondente è assegnata convenzionalmente una temperatura di 32 °F, mentre all'acqua bollente è assegnata convenzionalmente la temperatura di 212 °F . A differenza della scala centigrada dunque, dove tale intervallo è diviso in 100 gradi, nella scala Fahreneit è suddiviso in 180 gradi.
Un grado Fahreneit risulta perciò più piccolo di un grado centigrado.

La temperatura determina la ***direzione del flusso di calore***.

La ***Pressione*** si definisce come il rapporto tra una forza e la superficie sulla quale la forza agisce.
Le unità di misura della pressione sono molteplici. Le più utilizzate sono

a) **chilogrammo su centimetro quadrato** (kg/cm^2)

b) **atmosfera** (atm). E' definita come la pressione esercitata dall'atmosfera terrestre sul livello del mare (slm), a 0°C, a 45° N, con un'umidità relativa pari allo 0% .
1 atm = 760 mm di Hg (o torr) = 1,033 kg/cm^2

c) **pascal** (Pa). Nel Sistema Internazionale SI è la forza esercitata da 1 N (newton) sulla superficie di m^2. (1 newton è la forza che, applicata alla massa di 1 kg produce un'accelerazione di 1 m/s^2).

d) **bar**. Nel sistema cgs è la forza esercitata da 10^6 dine su 1 cm^2. (1 dina è la forza che, applicata alla massa di 1 g produce un'accelerazione di 1 cm/s^2).
1 atm = 1,013 Bar = 101.325 pascal

Si definiscono **condizioni normali** (c.n.) o standard di temperatura e pressione (STP), la temperatura di 0 °C e la pressione di 1 atm.

11.1 Le leggi dei gas

Le ricerche sperimentali effettuate sullo stato aeriforme (a partire dai lavori di Robert Boyle verso la metà del Seicento) hanno dimostrato che se un gas è sufficientemente rarefatto e/o possiede una temperatura sufficientemente elevata, il suo comportamento fisico risulta indipendente dalla sua natura chimica. In altre parole, tutti i gas che si trovano sufficientemente distanti dal loro punto di liquefazione si comportano allo stesso modo e possono essere descritti mediante un unico formalismo matematico.

E' cioè possibile trattare le particelle che compongono il gas (molecole o atomi che siano) come punti materiali le cui interazioni dipendono esclusivamente dal loro numero per unità di volume e dalla loro energia cinetica media, trascurando le forze intermolecolari che dipendono evidentemente dalla loro natura chimica.
Tale approccio verrà in effetti completamente sviluppato e formalizzato solo nella seconda metà dell'Ottocento con la Meccanica statistica, attraverso la teoria cinetico- molecolare dei gas.

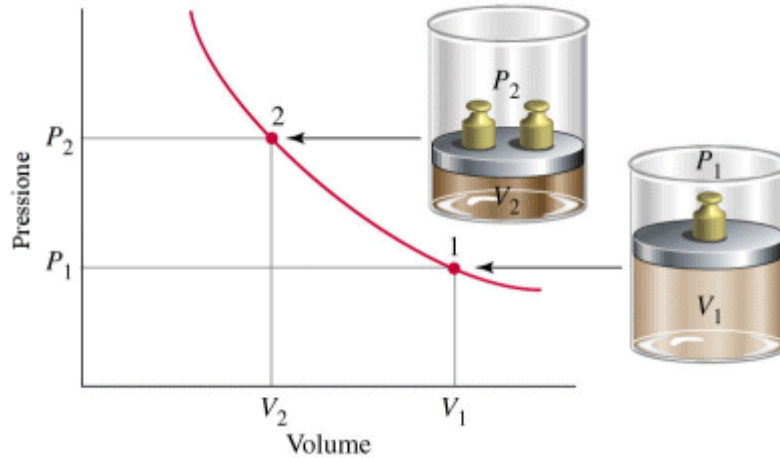
E' comunque possibile descrivere il comportamento fisico dei gas senza ricorrere ad una descrizione della dinamica delle interazioni molecolari, limitandosi a formulare le relazioni che legano le variabili macroscopiche o variabili di stato: pressione, volume e temperatura.

Tali relazioni sono note come leggi dei gas perfetti.

Un gas perfetto è un gas ideale in cui gli urti delle particelle sono perfettamente elastici, ciascuna particella non occupa virtualmente volume (particella puntiforme) e non vi sono forze intermolecolari che vincolino in alcun modo il moto delle molecole. E' evidente che un gas perfetto in realtà non esiste, si tratta solo di un'utile astrazione. Ma in opportune condizioni di rarefazione i gas reali possono avvicinarsi in modo accettabile a tale modello ideale.

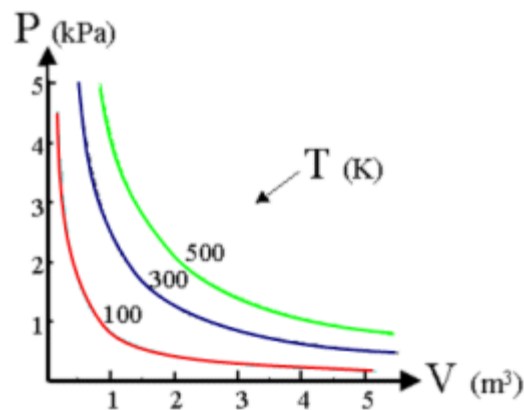
Le leggi dei gas perfetti sono 4. Le prime tre sono state ottenute mantenendo costante una delle tre variabili di stato ed osservando sperimentalmente la relazione esistente nelle variazioni delle due rimanenti. La quarta legge mette invece in relazione contemporaneamente tutte e tre le variabili di stato in un'unica equazione.

11.1.1 Legge di Boyle

(relazione tra P e V con T costante)
Nel 1662 Boyle dimostrò che mantenendo costante la temperatura il volume di una data massa di gas è inversamente proporzionale alla pressione esercitata su di esso.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = K$$

ed in definitiva

$$PV = K$$

La curva che si ottiene ponendo in ascisse il volume ed in ordinata la temperatura è naturalmente un ramo di iperbole equilatera detta **isoterma**. Naturalmente effettuando l'esperimento a diverse temperature si ottengono diverse isoterme. Aumentando la temperatura l'isoterma si sposta verso l'esterno.

11.1.2 Legge di Charles o 1ª legge di Gay-Lussac

(relazione tra V e T con P costante)
Nel 1787 il francese J.A.C. Charles dimostrò che gas diversi mantenuti a pressione costante subiscono la stessa dilatazione quando vengono portati da 0°C a 100°C.
Nel 1802 Gay-Lussac, riprendendo le esperienze di Charles, giunge a formulare una relazione che lega il Volume alla temperatura

$$V_t = V_o(1 + \alpha \cdot t)$$

dove
α = è il coefficiente di espansione e vale 1/273
V_t = Volume alla temperatura di t°C
V_o = Volume alla temperatura di 0°C

In altre parole, mantenendo costante la pressione, ogni aumento di 1° della temperatura produce un aumento del volume pari ad 1/273 del volume che il gas occupava alla temperatura di 0°C.
Infatti

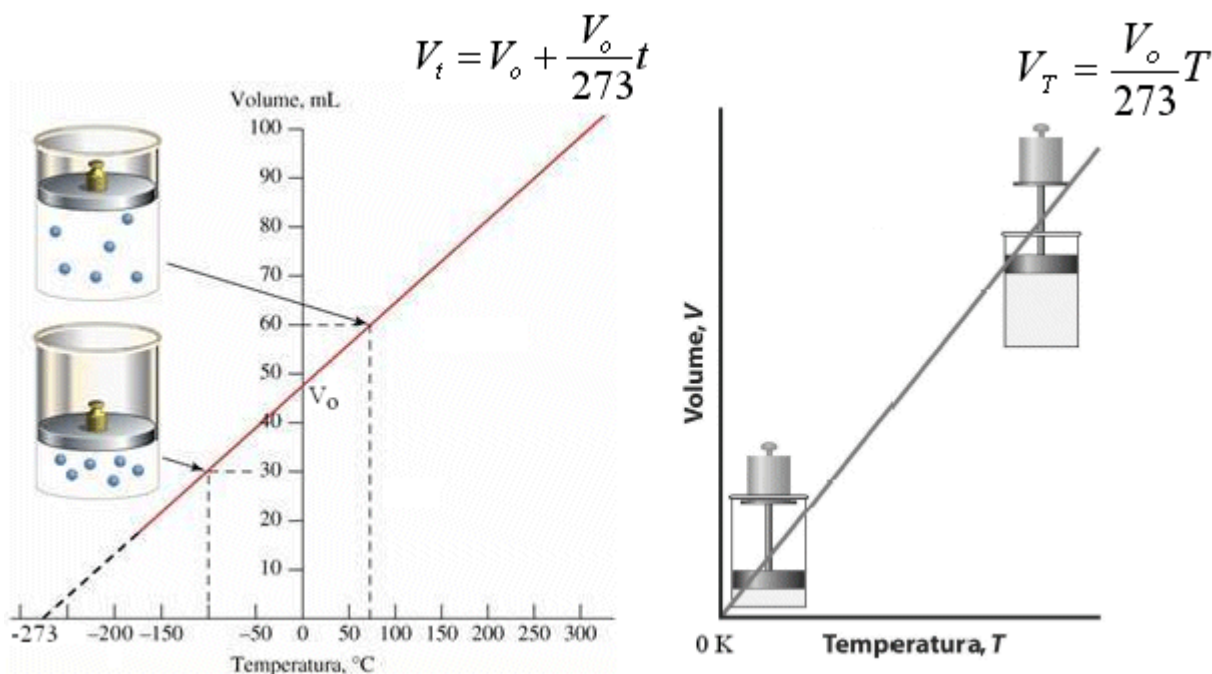
$$V_t = V_o + \frac{t}{273} V_o$$

dove si osserva che il volume alla temperatura di t°C (V_t) è pari al volume alla temperatura di 0°C (V_o) aumentato di un valore pari a t/273 del volume V_o.
La relazione precedente può essere scritta

$$V_t = V_o \left(\frac{273 + t}{273} \right)$$

e ricordando che 273 + t = T

$$V_t = \frac{V_o}{273} \cdot T$$

Poiché infine il volume a pressione costante (P = K) e alla temperatura di 0°C assume sempre lo stesso valore, il rapporto Vo/273 è una costante.
Se quindi esprimiamo la temperatura in gradi assoluti, la legge di Gay-Lussac afferma che il volume a t°C è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta. Il valore della costante di proporzionalità dipende ovviamente dalla pressione alla quale facciamo l'esperimento e dalla quantità di gas che si prende in considerazione.
La relazione che lega il Volume alla Temperatura a Pressione costante è dunque di proporzionalità diretta ed è quindi rappresentabile tramite una retta di pendenza V_o/273.
Se in ascissa poniamo la temperatura centigrada la retta incontra l'asse delle ordinate in V_o. e quello delle ascisse in -273. Se in ascissa poniamo la temperatura assoluta la retta attraversa l'origine. La retta ottenuta è detta **isobara.**

Naturalmente i valori espressi dalla retta hanno significato solo fino ad una certa temperatura, al di sotto della quale il gas si liquefa e diventa in pratica incomprimibile. Facendo comunque proseguire idealmente la retta (linea tratteggiata) si raggiunge lo zero assoluto (-273°C) al di sotto del quale si otterrebbe il risultato assurdo di un volume negativo della materia.

11.1.3 2ª legge di Gay-Lussac

(relazione tra P e T a V costante)
Analogamente a quanto avviene nella prima legge di Gay-Lussac, la pressione di un gas a volume costante è direttamente proporzionale alla temperatura.

Se si utilizza la temperatura centigrada si ha

$$P_t = P_o(1+\alpha \cdot t)$$

con
α = 1/273
P_t = Pressione alla temperatura di t°C
P_o = Pressione alla temperatura di 0°C

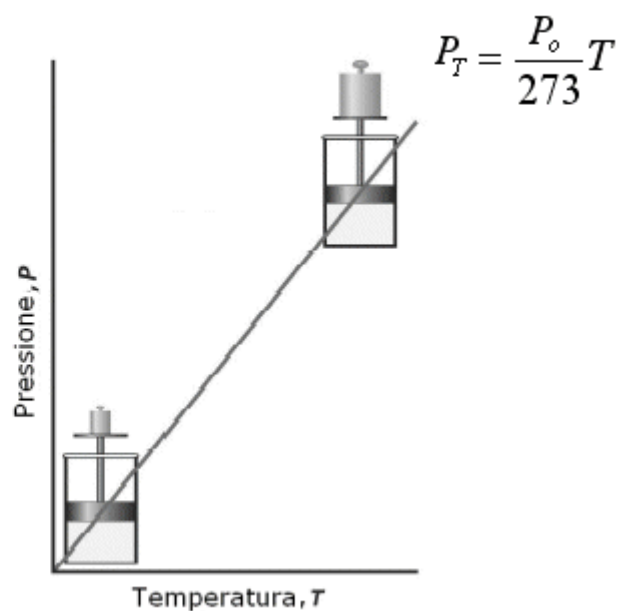
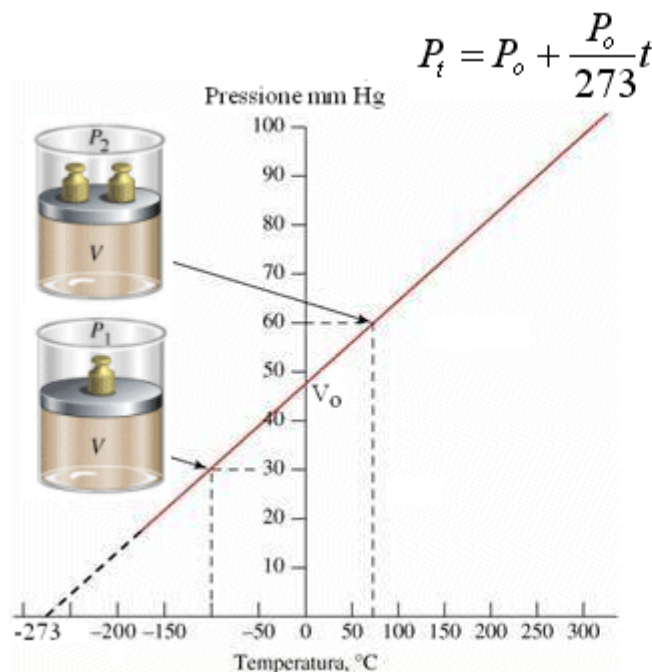
In altre parole, mantenendo costante il volume, ogni aumento di 1° della temperatura produce un aumento della pressione pari ad 1/273 della pressione che il gas esercitava alla temperatura di 0°C.

Infatti

$$P_t = P_o + \frac{t}{273} P_o$$

dove si osserva che la pressione alla temperatura di t°C (P_t) è pari alla pressione alla temperatura di 0°C (P_o) aumentata di un valore pari a t/273 della pressione P_o.

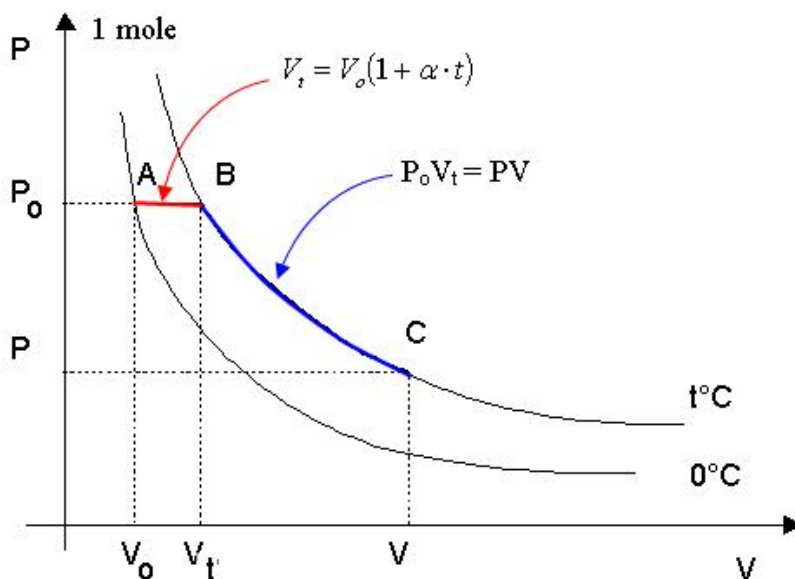
Anche in questo caso, esprimendo la temperatura in gradi Kelvin si ottiene una retta passante per l'origine, detta **isocora**, di equazione

$$P_t = \frac{P_o}{273} \cdot T$$

11.1.4 Equazione di stato dei gas perfetti (Clapeyron)

Le tre leggi dei gas possono combinarsi in un'unica relazione in cui compaiono contemporaneamente tutte e tre le variabili di stato. L'equazione è dovuta al francese Clapeyron (1834).

Si consideri **1 mole** di un gas qualsiasi e le due isoterme di 0°C e di t°C.
Consideriamo ora i tre punti A, B e C posti sulle isoterme e le trasformazioni A→B e B→C

1) La trasformazione A→B, avvenendo a pressione P_o costante è una trasformazione isobara per la quale vale la relazione $V_t = V_o(1 + \alpha t)$

2) la trasformazione B→C, avvenendo a temperatura t costante è una isoterma per la quale vale la relazione $PV = P_oV_t$.

sostituendo ora nella seconda il valore V_t ricavato dalla prima si ottiene

$$PV = P_oV_o(1+ \alpha t)$$

da cui

$$PV = P_oV_o\left(\frac{273+t}{273}\right)$$

e quindi

$$PV = \frac{P_oV_o}{273}T$$

Poiché P_o e V_o sono la pressione e il volume alla temperatura costante di 0°C, il loro prodotto è, per la legge di Boyle, costante e quindi anche la quantità $\frac{P_oV_o}{273}$ è costante.

Ricordando che 1 mole di qualsiasi gas a 0°C e ad 1 atmosfera occupa sempre 22,414 L, se poniamo Po = 1 atm, Vo sarà appunto pari a 22,414 L ed il rapporto, noto come costante universale dei gas R, varrà

$$R = \frac{P_o V_o}{273{,}15} = \frac{1 \cdot 22{,}414}{273{,}15} = 0{,}08206\left(\frac{atm \cdot L}{mol \cdot °K}\right)$$

Ricordiamo che se esprimiamo la pressione in Pascal ed il volume in m^3 (sistema SI) R vale

$$R = 8{,}3145\left(\frac{Pa \cdot \mathrm{m}^3}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}\right) \quad \text{o} \quad \left(\frac{joule}{mol \cdot K}\right)$$

mentre nel sistema cgs R vale

$$R = 8{,}3145 \cdot 10^7 \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}$$

Per una mole di gas l'equazione di stato diventa dunque

$$PV = RT$$

Per n moli il volume V_o ad 1 atmosfera e 0°C non sarà evidentemente 22,414 L, ma sarà pari ad n volte 22,414 L e l'equazione diverrà

$$PV = nRT$$

11.1.5 Equazione di stato dei gas reali (van der Waals)

Il modello di gas perfetto è basato, come abbiamo visto, sulle seguenti due ipotesi:

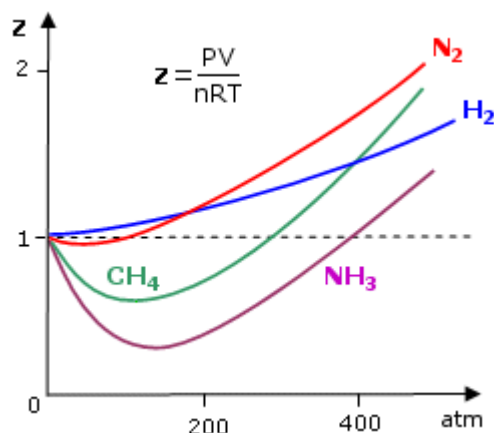
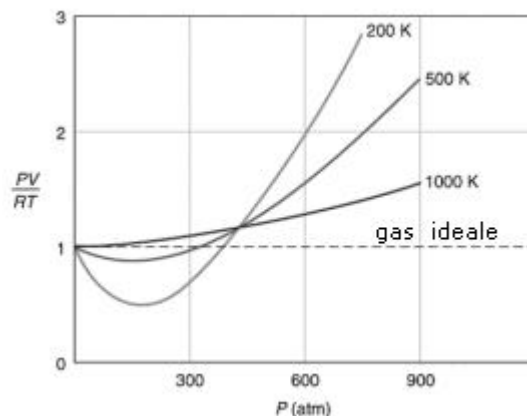
i. Le molecole del gas sono puntiformi

ii. Le forze intermolecolari sono nulle

Vedremo come il venire meno di queste ipotesi influenzi il comportamento di un gas reale. Per analizzare il comportamento non ideale di un gas reale si può esaminare il **fattore di comprimibilità Z**

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

Per un gas perfetto Z = 1. Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ha infatti che il rapporto tra pV ed nRT è eguale ad 1.

- Se $p < 1$ il gas è più comprimibile di un gas perfetto (a parità di temperatura e di pressione applicata il volume V è inferiore a quello atteso per un gas ideale e dunque il prodotto pV che sta a numeratore del fattore di comprimibilità è più piccolo)
- Se $p > 1$ il gas è meno comprimibile di un gas perfetto (a parità di temperatura e di pressione applicata il volume V è superiore a quello atteso per un gas ideale e dunque il prodotto pV che sta a numeratore del fattore di comprimibilità è più grande)

Tutti i gas reali si comportano in modo anomalo, ma tendono all'idealità ($Z = 1$) quando P tende a 0 e quando la loro T è elevata.
Per la maggior parte dei gas il rapporto di comprimibilità tende ad essere minore di 1 a basse pressioni. Ciò significa che il gas reale è più comprimibile di quanto lo sarebbe un gas perfetto e ciò fa pensare all'esistenza di forze intermolecolari di tipo attrattivo tali da favorire la compressione del gas.
Un fattore di comprimibilità maggiore di 1 (tipicamente ad alte pressioni) è invece indice della presenza di forze intermolecolari repulsive a corto raggio d'azione tali da opporsi alla compressione.
Aumentando la temperatura i minimi delle curve diventano sempre meno marcati, finché per temperature sufficientemente elevate (il cui valore esatto dipende dal gas) il fattore di comprimibilità è sempre maggiore di 1.

Abbiamo visto che i gas reali soddisfano l'equazione di stato del gas perfetto quando si verificano una delle due (o entrambe) le condizioni seguenti

i. Bassa densità: $P \to 0$
ii. Alta temperatura

I gas reali non sempre si comportano idealmente, specialmente a basse temperature e/o ad alte pressioni. I motivi di questa deviazione dalla idealità sono determinati:

1. dalle reali dimensioni fisiche delle particelle per cui nei gas reali il volume materialmente occupato dalle molecole non è trascurabile rispetto al volume del recipiente in cui è contenuto il gas
2. dalla presenza di forze di interazione tra le particelle (forze di van der Waals);

Van der Waals modificò l'equazione di stato del gas ideale in modo da tener conto di queste due differenze essenziali fra gas ideale e gas reale:

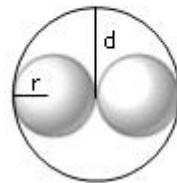
Covolume
Se n moli di gas reale occupano il volume V, il volume in cui le molecole possono liberamente muoversi non è V ma è la differenza fra V e la parte di V materialmente occupata dall'insieme delle molecole che costituiscono le n moli. Se **b** è il volume materialmente occupato dalle molecole che costituiscono una mole di gas, indicato come **covolume**, il volume realmente disponibile per il movimento delle molecole presenti nelle n moli di gas reale è $(V - nb)$. Il volume proprio delle molecole gassose (covolume) diventa apprezzabile in confronto al volume del recipiente quando la densità del gas (n/V) è elevata. Essendo $n/V = P/RT$, ciò si verifica ad alte pressioni e/o a basse temperature. Pertanto è:

$$V_{(ideale)} = V_{(reale)} - n \cdot b$$

In realtà il volume b indisponibile al libero movimento delle molecole non è esattamente pari a N volte il volume occupato da una singola molecola (con N = numero di Avogadro), Si può infatti dimostrare

che il covolume corrisponde al quadruplo del volume complessivo delle 6,022 10^{23} molecole contenute in una mole

Ipotizziamo che le molecole del gas si comportino come **sfere rigide** (hard spheres) di raggio pari a r = d/2, noto come **raggio di van der Waals.**

Quando due molecole sono addossate l'una all'altra, è possibile individuare una superficie sferica di raggio pari a d, che le contiene e le avviluppa. Tale superficie individua un volume inaccessibile (**volume escluso**) per il centro di massa di altre molecole.

Infatti, se il centro di una terza particella fosse in grado di entrare all'interno di tale inviluppo sferico, vorrebbe dire che la terza particella sarebbe in grado di penetrare all'interno di una delle due particelle che, per definizione, si comportano come sfere rigide e devono dunque essere impenetrabili.

Il volume reso inaccessibile dalla coppia di particelle è $\frac{4}{3}\pi d^3$. Se assegniamo metà di tale volume a ciascuna delle due particelle, avremo che ciascuna di esse preclude alle altre un volume pari a $\frac{2}{3}\pi d^3$

Ed essendo d = 2r, il volume precluso da ogni molecola sarà $\frac{16}{3}\pi r^3$, che risulta essere 4 volte superiore al volume $\frac{4}{3}\pi r^2$ della singola molecola.

In definitiva il covolume b risulta essere pari a N volte il volume precluso $\left(\frac{2}{3}\pi d^2\right)$ da una molecola.

$$b = N \cdot \frac{2}{3}\pi d^2$$

Tale relazione può essere utilizzata, noti i valori sperimentali di b, per stimare le dimensioni **d** di sfera rigida delle molecole e quindi il loro raggio di van der Waals

Esempio

Stimiamo le dimensioni di sfera rigida dell'Ossigeno molecolare O_2, sapendo che la costante b = 3,183 10^{-5} m^3 mol^{-1}

$$d_{O_2} = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3{,}183 \cdot 10^{-5}}{2\pi \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}} = 2{,}93 \cdot 10^{-10} m = 293 pm$$

Il raggio di van der Waals dell'Ossigeno sarà pari alla metà del suo diametro di sfera rigida e dunque 147 pm

* * * * * * *

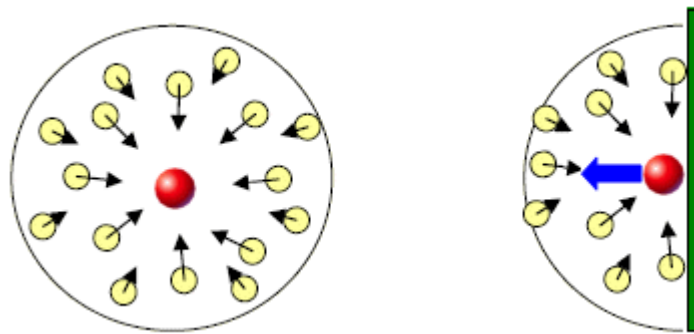
Forze intermolecolari

Come abbiamo più volte detto,. la differenza di comportamento tra un gas reale ed un gas ideale è tanto più evidente quanto maggiore è la densità del gas, cioè ad alte pressioni e/o basse temperature.

Aumentare la pressione comporta una riduzione della distanza media tra le particelle e quindi un aumento delle forze di interazione.

Diminuire la temperatura significa rendere le molecole più lente e quindi più sensibili alle deboli forze di interazione.

Se due molecole di un gas reale vengono progressivamente avvicinate, insorgono dapprima forze attrattive, poi, al diminuire della distanza, diventano sensibili le forze repulsive che, successivamente, equilibrano e superano le forze attrattive. Nel campo di applicabilità dell'equazione di van der Waals, le distanze fra le molecole sono tali che si è sempre nel campo delle forze attrattive.
Ancora una volta, le mutue forze di attrazione intermolecolari (che vedremo più in dettaglio in seguito) diventano sensibili quando la densità del gas (n/V) è elevata. In queste condizioni l'affollamento è maggiore e la distanza tra le molecole minore.
Le forze di attrazione intermolecolare diminuiscono la frequenza degli urti contro le pareti del recipiente e quindi la pressione reale esercitata dal gas risulta minore di quella ideale. La coesione molecolare rallenta le molecole più esterne della massa gassosa, rendendone con ciò meno frequenti e in media meno violenti gli urti contro le pareti.

All'interno del fluido l'attrazione reciproca tra le molecole è mediamente la stessa in tutte le direzioni e quindi il suo effetto complessivo è trascurabile, mentre negli strati in prossimità delle pareti del recipiente non è così perché la compensazione viene a mancare.
Quindi per le molecole che sono in prossimità della parete si ha una forza netta diretta verso l'interno che diminuisce la pressione che avrebbe il gas in approssimazione di gas perfetto.

Van der Waals dimostrò che la diminuzione della pressione ideale è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione del gas $(n/V)^2$.

$$P_{(ideale)} - a \cdot (n/V)^2 = P_{(reale)}$$

Il termine $a\ (n/V)^2$ è noto come **pressione interna** o **pressione di coesione**
La pressione dipende dalla frequenza di collisione con il recipiente e dall'efficacia dell'urto.
Poiché le attrazioni rallentano le molecole il loro effetto sarà duplice: le molecole colpiranno infatti le pareti del recipiente con una frequenza più bassa e con minor energia.
Entrambi gli effetti risultano proporzionali alla concentrazione del gas (n /V), pertanto la riduzione della pressione è proporzionale al quadrato della concentrazione molare.

L'equazione di stato dei gas ideali (Clapeyron)

$$P_{ideale} \cdot V_{ideale} = nRT$$

viene dunque modificata secondo van der Waals in

$$\left[P_{reale} + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right] \cdot \left[V_{reale} - bn\right] = nRT$$

Dividendo entrambi i membri per il numero di moli n si ottiene l'equazione di Van der waals in una forma in cui non compare il numero di moli e compare invece il **volume molare** $V_m = V/n$

$$\left(P+\frac{a}{V_m^2}\right)\cdot\left(V_m-b\right)=RT$$

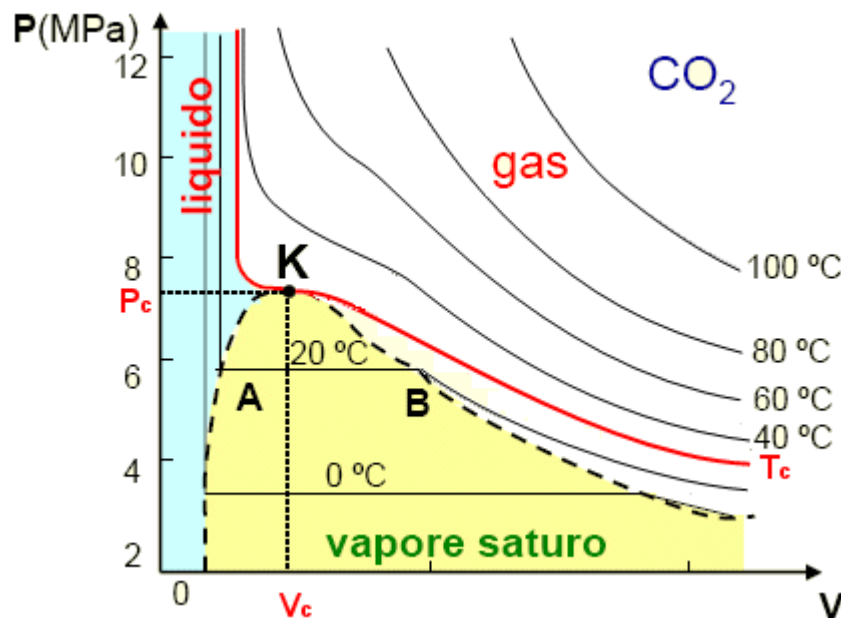
I parametri ***a*** e ***b*** sono caratteristici di ogni gas e vengono misurati sperimentalmente. Una stima del parametro ***b*** è fornita dalla misura del volume molare del composto allo stato liquido.

Si noti che, se il gas è molto rarefatto, cioè se il volume è grande, i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Waals tende all'equazione di stato del gas perfetto. Il valore della pressione interna è del tutto trascurabile in rapporto a quello della pressione effettiva alle normali condizioni di pressione e temperatura, non può invece essere trascurato, neanche in valutazioni di prima approssimazione, quando la pressione diventa molto grande e la temperatura molto bassa. Per aria sotto pressione di 1 atm, la pressione interna vale solo 0,0028 atm a 0°C, e 0,0056 atm a -75°C. Ma sotto pressione di 100 atm, la pressione interna vale 26 atm a 0°C, e 84,5 atm a -75°C.

Il valore del covolume, diverso da gas a gas, si aggira mediamente attorno ai 30 cm^3/mol, perciò corrisponde a circa lo 0,15% del volume occupato da una mole di gas in condizioni standard di pressione e temperatura (1 atm, 0°C).

Costanti di van der Waals

	a (L^2bar/mol^2)	**b** (L/mol**)**		**a** (L^2bar/mol^2)	**b** (L/mol**)**
Acetato di etile	20,72	0,1412	Etanolo	12,18	0,08407
Acetilene	4,448	0,05136	Etere dietilico	17,61	0,1344
Acetone	14,09	0,0994	Etere dimetile	8,180	0,07246
Acetonitrile	17,81	0,1168	Etilamina	10,74	0,08409
Acido acetico	17,82	0,1068	Fluorobenzene	20,19	0,1286
Acido bromidrico	4,510	0,04431	Fluorometano	4,692	0,05264
Acido cloridrico	3,716	0,04081	Fosfina	4,692	0,05156
Acido selenidrico	5,338	0,04637	Freon	10,78	0,0998
Acido solfidrico	4,490	0,04287	Idrogeno	0,2476	0,02661
Acqua	5,536	0,03049	Iodobenzene	33,52	0,1656
Ammoniaca	4,225	0,03707	Kripton	2,349	0,03978
Anidride acetica	20,16	0,1263	Mercurio	8,200	0,01696
Anidride solforosa	6,803	0,05636	Metano	2,283	0,04278
Argon	1,363	0,03219	Metanolo	9,649	0,06702
Azoto	1,408	0,03913	Monossido di carbonio	1,505	0,03985
Benzene	18,24	0,1154	Neon	0,2135	0,01709
Biossido di carbonio	3,640	0,04267	Ossido di azoto	1,358	0,02789
Bromobenzene	28,94	0,1539	Ossigeno	1,378	0,03183
Butano	14,66	0,1226	Pentano	19,26	0,146
Cianogeno	7,769	0,06901	Propano	8,779	0,08445
Cicloesano	23,11	0,1424	Protossido di azoto	3,832	0,04415
Cloro	6,579	0,05622	Silano	4,377	0,05786
Clorobenzene	25,77	0,1453	Solfuro di carbonio	11,77	0,07685
Cloroetano	11,05	0,08651	Solfuro dietilico	19,00	0,1214
Clorometano	7,570	0,06483	Solfuro dimetile	13,04	0,09213
Cloruro stannico	27,27	0,1642	Tetracloruro di carbonio	19,7483	0,1281
Diossido di azoto	5,354	0,04424	Tetracloruro di germanio	22,90	0,1485
Elio	0,03457	0,0237	Tetrafluoruro di silicio	4,251	0,05571
Esano	24,71	0,1735	Toluene	24,38	0,1463
Etanediolo	11,39	0,08098	Xeno	4,250	0,05105
Etano	5,562	0,0638			

Diagramma di Andrews
Consideriamo il comportamento dell'anidride carbonica, le cui isoterme furono determinate da T.Andrews.

A temperature elevate (> 80 ºC) le isoterme assomigliano a quelle di un gas perfetto. A temperature più basse, le isoterme cominciano a presentare un flesso, ma la pendenza continua ad essere negativa come nel resto della curva. Queste curve, si guardi quella a 40 ºC, assomigliano ad iperboli ai valori bassi della pressione (grandi volumi). A piccoli volumi si comportano diversamente. Al decrescere del volume la pressione diventa rapidamente molto grande; la curva ha un asintoto verticale, che non è, come per l'iperbole del gas ideale, l'asse delle pressioni.
Scendendo con la temperatura si incontra un'isoterma importante, che è caratterizzata dal fatto che il flesso ha tangente orizzontale. Questa isoterma si chiama **isoterma critica**. Il punto del flesso (K nella figura) è il **punto critico**. Le sue coordinate si dicono **temperatura critica T_c**, **pressione critica P_c** e **volume critico V_c** .
Per l'anidride carbonica la temperatura critica vale Tc = 31.04 ºC

Scegliamo ora una temperatura più bassa delle temperatura del punto critico, ad esempio 20 ºC nel caso dell'anidride carbonica. Partiamo da un volume molto grande, cioè da pressioni relativamente basse. Diminuendo il volume si trova che la pressione del gas aumenta, fino a quando esso non raggiunge un valore ben definito (punto **B** della figura). A questo punto la pressione rimane costante nonostante il volume continui a diminuire. Il punto rappresentativo dello stato percorre un tratto orizzontale a pressione costante fino ad arrivare al punto **A**. Dopo questo punto la pressione sale bruscamente e diviene impossibile ridurre ulteriormente il volume in maniera apprezzabile. La sostanza che a volumi più grandi si lasciava facilmente comprimere è diventata praticamente incomprimibile.
Se si abbassa ulteriormente la temperatura del gas e si ripete l'operazione, si constata che il tratto orizzontale a pressione costante è divenuto più ampio. Il tratto si allunga molto dalla parte dei volumi grandi e molto poco dalla parte dei volumi piccoli.

Nel punto **B** inizia la liquefazione del gas. Nel tratto **AB** sono presenti contemporaneamente ed in equilibrio tra loro le due fasi liquide e gassose della sostanza. Ad una data temperatura questo può avvenire ad una sola pressione, chiamata la **pressione del vapor saturo** o **tensione di vapore**. Si ricava sperimentalmente che la tensione di vapore, nelle sostanze pure, dipende solo dalla temperatura e non dalla quantità di gas utilizzata nell'esperimento, vale a dire non dipende dal volume del gas.
La temperatura Tc è la massima temperatura a cui la sostanza può trovarsi nella fase liquida. A temperature maggiori la sostanza si trova solo nello stato gassoso. Seguendo una terminologia che

risale ad Andrews, il termine vapore viene usato per indicare una sostanza che si trova nello stato gassoso, ma che è al di sotto della temperatura critica, ed il termine gas per indicare una sostanza gassosa al di sopra della temperatura critica.

Per temperature superiori alla temperatura di punto critico, le curve di van der Waals descrivono abbastanza bene il comportamento del gas reale, riproducendo anche la regione del flesso che non è presente nell'equazione dei gas perfetti.
Nella regione **AB** della transizione di fase, le curve di van der Waals non presentano il tratto orizzontale ma hanno un andamento a S che incrocia il tratto orizzontale in tre punti. In questa regione l'equazione di van der Waals perde significato fisico.

Le coordinate del flesso a tangente orizzontale dell'isoterma critica, che corrispondono alle coordinate del punto critico del gas reale, sono correlabili ai coefficienti **a** e **b** di van der Waals.

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad V_c = 3b \qquad T_c = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

Ciò ci consente di stimare i parametri di van der Waals misurando sperimentalmente i **parametri critici** (P_c, T_c, V_c) di un gas.

$$a = 3P_cV_c^2 \qquad b = \frac{V_c}{3}$$

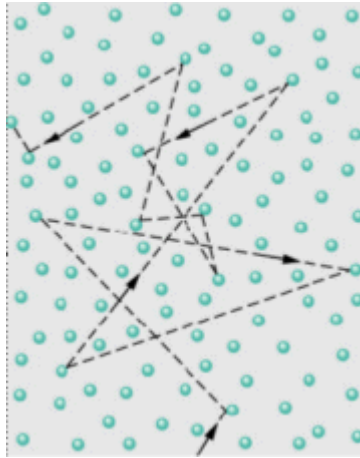
11.2 Cenni di teoria cinetica dei gas

Nella seconda metà dell'Ottocento Maxwell e Boltzmann riuscirono a formulare una descrizione coerente del comportamento della materia e dell'energia applicando una teoria chiamata **Meccanica Statistica**.

Il presupposto alla base della meccanica statistica è che, essendo i sistemi materiali composti da un numero enorme di elementi (atomi o molecole), non è possibile , per ragioni pratiche, applicare alle singole particelle le leggi della meccanica classica, calcolando per ciascuna la posizione, la velocità e l'energia di ciascuna particella. Pur tuttavia rimane possibile descrivere tali sistemi prendendo in considerazione i valori medi che assumono le variabili dinamiche e cinematiche in gioco.
In altre parole tale teoria è una descrizione statistica delle proprietà dinamiche e cinematiche degli aggregati di particelle che costituiscono un sistema materiale.

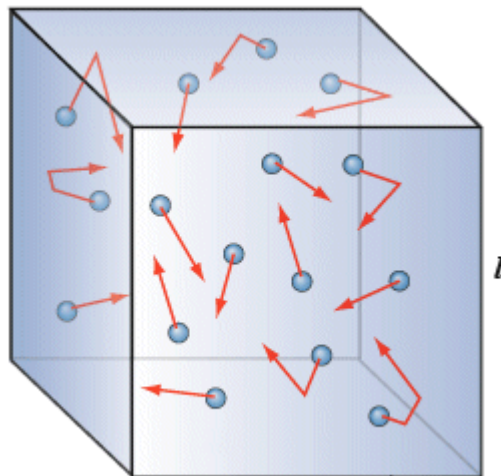
La meccanica statistica è giunta per tale via ad ottenere risultati di grande rilievo, riuscendo a dimostrare che le variabili macroscopiche che descrivono lo stato esteriore della materia, come il volume, la pressione e la temperatura sono collegabili alle variabili microscopiche che descrivono il comportamento dinamico delle singole particelle, come l'energia cinetica media, la frequenza degli urti tra particelle etc.

Quella parte della meccanica statistica che descrive il moto disordinato delle particelle gassose viene comunemente indicata come **teoria cinetica dei gas**.
La teoria cinetica si applica ai gas perfetti e vale quindi solo se sono rispettate le seguenti condizioni:

1) Il volume delle particelle (covolume) è trascurabile rispetto al volume del gas.
2) Le forze intermolecolari sono trascurabili
3) il moto caotico delle particelle produce urti reciproci e con le pareti del recipiente perfettamente elastici.

Uno dei risultati più significativi della teoria cinetica dei gas è l'aver dimostrato che la Pressione di un gas dipende dall'energia cinetica media delle particelle che lo compongono $\left(\overline{E}_c = \frac{1}{2}m\overline{v}^2\right)$ e dalla concentrazione del gas (numero di particelle per unità di volume).
Per una mole di gas, composto da N molecole in un volume V, vale

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \overline{E}_{cin}$$

Relazione tra pressione , energia cinetica media e concentrazione delle particelle

Consideriamo per semplicità una mole di un gas, ossia N molecole, contenute in un cubo di lato *l*, sufficientemente grande da poter trascurare gli urti reciproci tra particelle (il gas deve cioè essere sufficientemente rarefatto).Le particelle sono perciò libere di rimbalzare attraverso urti perfettamente elastici avanti e indietro tra due pareti opposte del cubo.
Si supponga infine, per semplicità che 1/3 delle particelle si muova parallelamente all'asse x, 1/3 parallelamente all'asse y ed 1/3 parallelamente all'asse z, con velocità media $\overline{V}$ (i risultati ottenuti con tale ipotesi semplificatrice possono essere facilmente estesi al caso generale in cui le particelle si muovano disordinatamente in tutte le direzioni).

Consideriamo ora una particella di massa **m** che rimbalza tra due pareti opposte con velocità $\overline{V}$ Essa possiede quantità di moto m$\overline{V}$. Ogni volta che essa rimbalza il vettore velocità si inverte e da +$\overline{V}$ diventa -$\overline{V}$.
Ad ogni rimbalzo la variazione della quantità di moto sarà dunque pari a

$$\Delta m\vec{v} = m\vec{v} - (-m\vec{v}) = 2m\vec{v}$$

Dalla dinamica sappiamo che l'impulso sulla parete (F·t) è pari alla variazione della quantità di moto

$$F \cdot t = 2m\vec{v}$$

Vogliamo ora calcolare la **frequenza degli urti** sulla parete, pari al numero di particelle che urta la parete nell'unità di tempo.
Poiché tra un urto e l'altro la particella percorre uno spazio pari a 2*l* e lo spazio s percorso nel tempo di un secondo è

pari a s = $\bar{v} \cdot t = \bar{v} \cdot 1 = \bar{v}$, il numero di urti al secondo è dato dal rapporto tra lo spazio percorso in un secondo e la distanza da percorrere (2*l*) tra due urti successivi sulla stessa parete.

$$\text{numero urti al secondo} = \frac{\vec{v}}{2l}$$

La quantità di moto che 1 molecola trasmette alla parete in un secondo è quindi pari alla frequenza degli urti per l'impulso di un singolo urto

$$\text{quantità di moto per particella al secondo} = 2m\vec{v} \cdot \frac{\vec{v}}{2l} = \frac{m\vec{v}^2}{l}$$

Poiché il numero di particelle che urtano una parete è N/3, la quantità di moto totale per secondo è

$$\text{Quantità di moto totale per secondo} = \frac{N}{3} \cdot \frac{m\vec{v}^2}{l}$$

Ricordando che essa è pari all'impulso Ft e che in questo caso t è pari ad un secondo, la forza F che le particelle esercitano su di una parete è pari a

$$F = \frac{N}{3} \cdot \frac{m\vec{v}^2}{l}$$

poiché la pressione P è pari al rapporto tra forza F e superficie l^2, otteniamo

$$P = \frac{F}{l^2} = \frac{N}{3} \cdot \frac{m\vec{v}^2}{l^3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2} m\vec{v}^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \overline{E}_{cin}$$

con l^3 pari al volume V del recipiente
La relazione permette di affermare che la Pressione è direttamente proporzionale al numero di particelle per unità di volume (N/l^3) (concentrazione del gas) e all'energia cinetica media delle particelle.

Si è ottenuta una relazione tra variabili macroscopiche (Pressione) e variabili microscopiche (concentrazione delle particelle ed energia cinetica media).

La relazione può essere scritta anche

$$PV = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E}_{cin}$$

Analoga all'equazione di stato dei gas per 1 mole

$$PV = RT$$

Eguagliando i due secondi membri si ottiene

$$\overline{E}_{cin} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} \cdot T = \frac{3}{2} kT$$

dove k è una nuova costante, detta costante di Boltzmann, pari al rapporto tra la costante dei gas R ed il numero di Avogadro N.

k = 1,3806 10^{-23} *J/K* (nel sistema SI)
k = 1,3806 10^{-16} *erg/K* (nel sistema cgs)

La relazione mette in evidenza il rapporto esistente tra un'altra variabile macroscopica, la Temperatura, ed una variabile microscopica, l'energia cinetica media delle particelle ($\frac{1}{2} m\vec{v}^2$).

La teoria cinetica dei gas dimostra per la prima volta che la temperatura di un corpo non è altro che l'espressione del moto disordinato delle sue particelle. Più precisamente possiamo affermare che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole che formano il gas

Attraverso la relazione precedente è ovviamente possibile calcolare la *velocità quadratica media* con cui si muovono delle molecole di massa nota, all'interno di un gas di temperatura T

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \qquad \text{da cui} \qquad \sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

La velocità quadratica media v_{rms} (*rms = root mean square*) corrisponde alla radice quadrata della media dei quadrati delle velocità delle particelle (in statistica è nota come media quadratica) ed è leggermente diversa dalla velocità media $\overline{v}$.

Tenendo presente che k = R/N e che la massa di una molecola si può calcolare facendo il rapporto tra il suo peso molare ed il numero di Avogadro (m = Pm/N), sostituendo opportunamente la relazione diventa

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{P_m}}$$

in cui utilizziamo i valori dei pesi molari, più comodi rispetto ai valori delle masse atomiche assolute (m) espresse in grammi.
L'equazione dimostra che ad una certa temperatura tutti i gas presentano la stessa energia cinetica media, ma velocità quadratica media diversa in funzione della loro massa.

Calcoliamo ad esempio la velocità quadratica media dell'Ossigeno molecolare O_2 (P_m = 32 g/mol) a 20°C. Per ottenere il risultato in m/s è necessario usare tutte unità di misura del sistema internazionale. Dunque R = 8.31 Pa m^3 K^{-1}, mentre il peso molare andrà espresso in Kg/mol e dunque per l'Ossigeno sarà 32 10^{-3} kg/mol

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{P_m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.31 \cdot 293}{0.032}} = 478 \ \text{m/s}$$

La velocità quadratica media può essere infine calcolata in funzione della pressione e della densità ρ (massa volumica) del gas.
Moltiplichiamo numeratore e denominatore sotto radice per il numero di moli n e per il volume V del recipiente, ottenendo

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT \cdot nV}{P_m \cdot nV}} = \sqrt{3 \cdot \left(\frac{nRT}{V}\right)\left(\frac{V}{nP_m}\right)}$$

Si noti che la quantità $(n \cdot P_m)/V$ è il rapporto tra il peso di n moli ed il volume in cui sono contenute e rappresenta pertanto la densità ρ del gas (o massa volumica) espressa in kg/m^3 (o, il che è lo stesso, in g/dm^3 o g/L). La relazione diventa quindi

$$v_{rms} = \sqrt{3 \cdot \left(\frac{nRT}{V}\right)\left(\frac{V}{nP_m}\right)} = \sqrt{\left(\frac{3P}{\rho}\right)}$$

Calcoliamo ad esempio la velocità quadratica media di 3 moli di Ossigeno molecolare O_2 (P_m = 32 g/mol) a 20°C contenute in un recipiente di 5L.
Anche in questo caso per ottenere il risultato in m/s è necessario usare tutte unità di misura del sistema internazionale. La pressione dell'ossigeno in pascal sarà

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \cdot 8.31 \cdot 293}{0.005} = 1.460.898 \ Pa$$

3 moli di Ossigeno pesano 3 x 32 = 96 g = 0.096 kg e quindi la densità del gas è 0.096/0.005 = 19,2 kg/m^3.
Sostituendo opportunamente si avrà in definitiva

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.460.898}{19.2}} = 478 \ \ \text{m/s}$$

11.2.1 Distribuzione delle velocità - Maxwelliana

Secondo la teoria cinetica la velocità così calcolata rappresenta naturalmente solo un valore medio in quanto all'interno del gas le particelle possono assumere valori di velocità molto differenti dal valore medio.

Partendo dall'ipotesi che le particelle si scambino continuamente quantità di moto a causa dei loro urti reciproci e casuali, Maxwell dimostrò che all'interno del gas si stabilisce alla fine un equilibrio dinamico in cui è possibile calcolare la probabilità che una particella possieda una certa velocità, diversa dalla velocità media.

Maxwell ottenne così una relazione matematica, nota come *funzione di distribuzione delle velocità* *F(v)* o maxwelliana. In generale una funzione di distribuzione $F(x)$ fornisce la frazione di oggetti che hanno la proprieta' *x*. La maxwelliana fornisce dunque la frazione di molecole $\frac{\Delta N}{N}$ (da 0 ad 1) che possiedono una certa velocità v.

Naturalmente, essendo la frequenza una misura della probabilità (in questo caso una misura molto buona essendo le particelle molto numerose) , la relazione di Maxwell ci permette di calcolare anche la probabilità che una particella possieda una determinata velocità.

La forma di tale distribuzione dipende essenzialmente dalla massa (m) della particella e dalla temperatura assoluta T.

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{kT}\right)}$$

o, operando un cambio di variabile e ricordando che $E_{cin} = \frac{1}{2} mv^2$

$$\frac{\Delta N}{N} = \left(\frac{4E_{cin}}{\pi k^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(-\frac{E_{cin}}{kT}\right)}$$

La quantità $e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}$ è detta **fattore di Boltzmann** ed è correlata alla probabilità che una particella presenti energia E.

Tenendo presente che k = R/N ed m = Pm/N, facendo le opportune sostituzioni si ottiene

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{P_m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(-\frac{1}{2}\frac{Pm \cdot v^2}{RT}\right)}$$

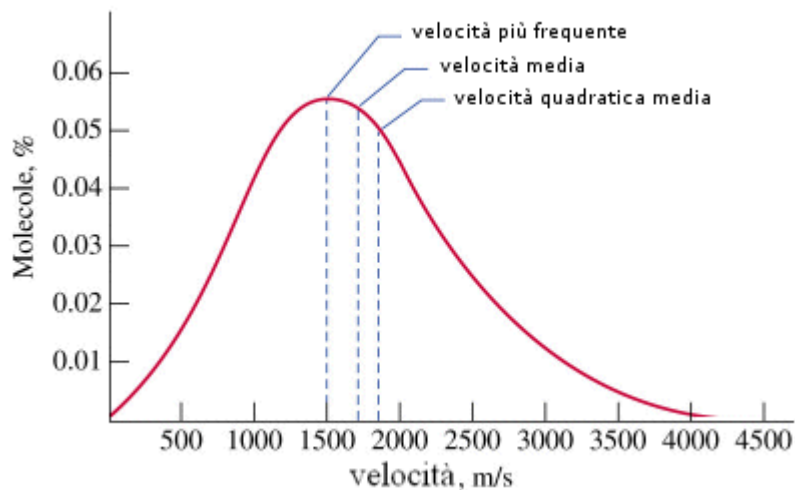
Da tale relazione è possibile ottenere, oltre alla velocità quadratica media, che coincide ovviamente con il valore che abbiamo già calcolato, anche la velocità media $\bar{v}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_m}}$$

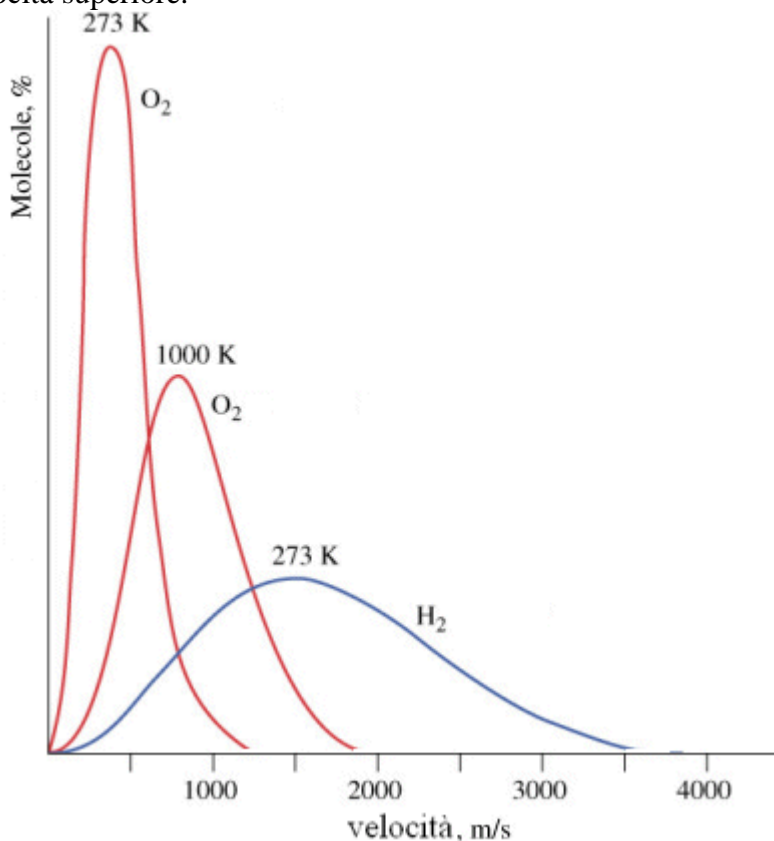
e la velocità più frequente (e quindi più probabile) che coincide con il massimo della curva (conosciuto in statistica come *"moda"*)

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2RT}{P_m}}$$

Le tre velocità presentano valori molto vicini che stanno nel seguente rapporto

$$\sqrt{\overline{v}^2} : \bar{v} : \hat{v} = \text{quadratica : media : moda} = 1 : 0.9213 : 0.8165$$

La forma e la posizione della curva rispetto agli assi dipende dai valori della temperatura e del peso molare del gas.
Possiamo ad esempio notare come la velocità più frequente (ma anche la velocità media e la velocità quadratica) sia proporzionale al rapporto T/P_M.
All'aumentare del peso molare la curva si sposta verso sinistra (verso velocità minori).

Così alla temperatura di 20°C le molecole di idrogeno (Pm = 2) viaggiano ad una velocità media di 1760 m/s, le molecole di ossigeno (Pm = 32) a 440 m/s, mentre le molecole di anidride carbonica (Pm = 44) ad una velocità media di 375 m/s.

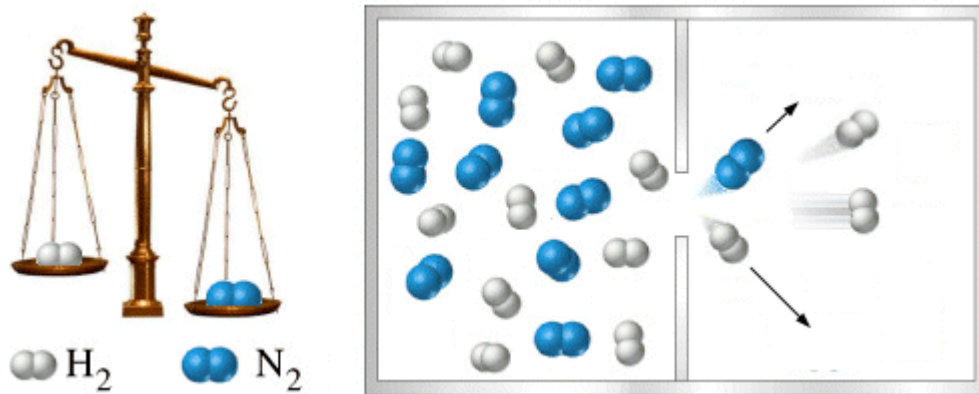
Le variazioni di temperatura producono un effetto opposto.
All'aumentare della temperatura la curva si sposta verso destra e le molecole possiedono quindi mediamente una velocità superiore.

Come si può notare i movimenti della curva in orizzontale si accompagnano a delle variazioni dell'ampiezza della curva stessa. Quando il massimo della curva si sposta verso sinistra (velocità medie basse) le particelle presentano valori di velocità meno dispersi, concentrandosi in un intervallo più ristretto. Viceversa quando il massimo della curva si sposta verso destra (velocità medie elevate) le particelle presentano valori di velocità più dispersi, distribuiti in un intervallo maggiore.
In altre parole all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molare aumenta la percentuale di molecole che presentano valori di velocità molto distanti dal valore medio.
In statistica il parametro che misura la dispersione dei valori intorno ai valori centrali (ampiezza della distribuzione di frequenza) è lo scarto quadratico medio (σ). Più elevato è il suo valore, più dispersi sono i valori intorno alla media.
Lo scarto quadratico medio è pari alla radice quadrata della differenza tra media quadratica e media aritmetica. Utilizzando la velocità quadratica media e la velocità media la relazione diventa

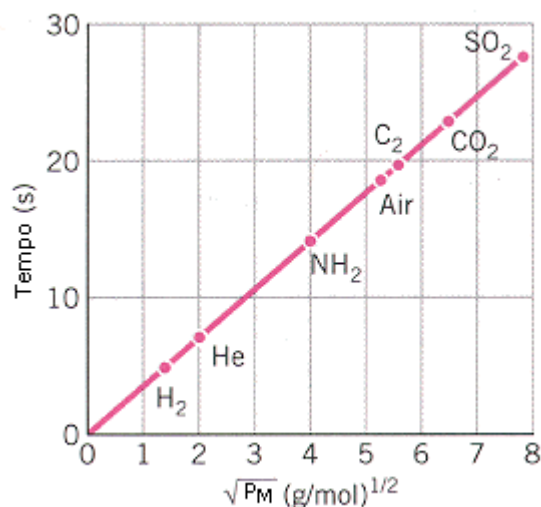
$$\sigma = \sqrt{\sqrt{\bar{v}^2} - \bar{v}} = \left(\sqrt{\frac{3RT}{P_m}} - \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_m}}\right)^{1/2} = 35{,}25\left(\frac{T}{P_m}\right)^{\frac{1}{4}}$$

che ci conferma come la dispersione della curva aumenti all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molare.
Si noti infine che, poiché l'area sottesa alla curva (integrale della funzione) rappresenta il numero totale delle particelle (somma di tutte le frequenze), essa è costante ed il suo valore deve sempre essere pari ad 1.
Per questo motivo quando la dispersione aumenta la curva necessariamente si abbassa, in modo che l'area sottesa non vari.
Ciò significa che per temperature superiori e/o pesi molari inferiori diminuisce la percentuale di molecole che presentano valori di velocità vicini al valore medio.

11.3 Legge di Graham

La velocità con cui un gas fuoriesce da un foro di piccole dimensioni è inversamente proporzionale alla radice quadrata del suo peso molecolare.

$$v = k\frac{1}{\sqrt{P_M}}$$

Essendo la velocità inversamente proporzionale al tempo impiegato dal gas per uscire, la legge di Graham può essere data, in forma equivalente, affermando che il tempo impiegato da un gas per diffondere attraverso un foro di piccole dimensioni è direttamente proporzionale alla radice quadrata del suo peso molecolare.

$$t = k\sqrt{P_M}$$

In tal modo, misurando il tempo impiegato da gas diversi per diffondere, è possibile, conoscendo il peso molecolare di uno dei due gas, calcolare il peso molecolare incognito del secondo gas

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\sqrt{P_{M_1}}}{\sqrt{P_{M_2}}}$$

In passato tale tecnica è stata spesso usata per misurare il peso molecolare di composti volatili. Sapendo ad esempio che l'ossigeno impiega 4 volte più tempo dell'idrogeno ad uscire, se ne deduce che una molecola di Ossigeno pesa 16 volte più di una molecola di Idrogeno

$$\left(\frac{t_{H_2}}{t_{O_2}}\right)^2 = \left(\frac{1}{4}\right)^2 = \frac{1}{16} = \frac{P_{H_2}}{P_{O_2}}$$

Oggi esistono gli spettrometri di massa, di gran lunga più precis

Un altro metodo per misurare il peso molare di un composto volatile sfrutta l'equazione di stato dei gas perfetti. Ricordando infatti che il numero di moli è pari al rapporto tra il peso in grammi (W) ed il peso molare (P_M), possiamo scrivere

$$PV = \frac{W}{P_M} RT$$

e quindi

$$P_M = \frac{W \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Al secondo membro si trova la costante R di cui conosciamo il valore e 4 variabili facilmente misurabili

La legge di Graham fu ottenuta sperimentalmente, ma essa è facilmente derivabile per via teorica dalla teoria cinetica dei gas.
La velocità media delle particelle che costituiscono un gas alla temperatura T è infatti pari

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_m}}$$

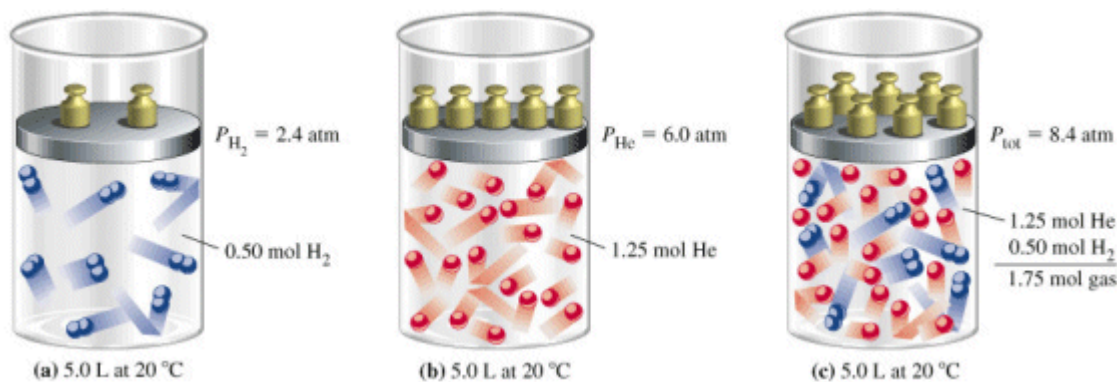
11.4 Legge di Dalton o delle pressioni parziali

Quando due o più gas vengono mescolati in un recipiente, senza che tra essi avvenga alcuna reazione, la pressione totale esercitata dalla miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni che ciascun componente la miscela eserciterebbe se occupasse da solo tutto il recipiente (pressione parziale del componente).

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots + P_n$$

La pressione parziale di un generico componente i$^{\underline{mo}}$ sarà pari a

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Ciascun componente gassoso si comporta dunque come fosse da solo e contribuisce alla pressione totale in proporzione al suo numero di moli.

Se in un recipiente vi sono n_1 moli del gas 1, n_2 moli del gas 2,.....n_n moli del gas n, l'effetto complessivo sarà equivalente alla presenza di $n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_n = n$ moli di un unico gas nel recipiente.

$$P_{tot} = \frac{n_{tot} RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2 + .. + n_n)RT}{V}$$

$$P_{tot} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + .. + \frac{n_n RT}{V} = P_1 + P_2 + .. + P_n$$

Dividendo membro a membro l'equazione di stato di ciascun componente per l'equazione di stato della miscela si ottiene

$$\frac{P_i V}{P_{tot} V} = \frac{n_i RT}{n_{tot} RT}$$

dalla quale si ricava la seguente relazione alternativa per la legge di Dalton, valida per un generico componente i$^{\underline{mo}}$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$$

dove il rapporto $\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ è detto **<u>frazione molare</u>** del componente i$^{\underline{mo}}$.

La legge di Dalton si esprime quindi anche dicendo che "*la pressione parziale di un componente gassoso è pari al prodotto tra la sua frazione molare e la pressione totale della miscela*".

Si noti che la somma di tutte le frazioni molari deve sempre necessariamente essere pari all'unità.

11.5 Temperatura critica

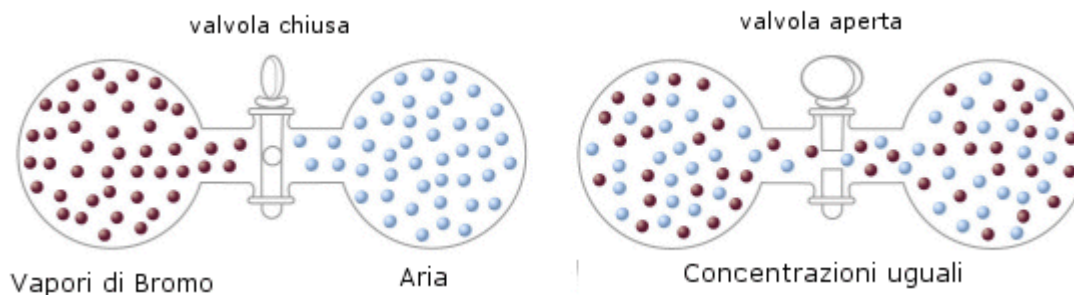
Tutti i gas possono essere liquefatti per compressione e/o raffreddamento. Esiste tuttavia una temperatura, detta *temperatura critica*, al di sopra della quale il gas non liquefa, qualunque sia la pressione alla quale viene sottoposto (per l'acqua 374 °C).
Un aeriforme che si trovi al di sopra della temperatura critica è detto *gas*.
Un aeriforme che si trovi al di sotto della temperatura critica è detto *vapore*.

12 Stato liquido

Nello stato liquido le distanze tra le molecole risultano estremamente ridotte. Le particelle possono infatti considerarsi praticamente addossate le une alle altre, poiché la loro energia cinetica non è sufficiente a vincere le forze di attrazione intermolecolari. Le forze intermolecolari che agiscono sulle particelle di un liquido non sono comunque abbastanza elevate da trattenere le molecole ai vertici di un reticolo cristallino, come avviene nei solidi.
Le molecole di un liquido sono quindi in continuo movimento reciproco, come quelle di un aeriforme, ma, a differenza di quanto avviene in un gas, scorrono le une sulle altre senza separarsi.
Per questo motivo i liquidi risultano praticamente *incomprimibili*. Essi presentano in definitiva un volume proprio, ma si adattano alla forma del recipiente che li contiene.

Il moto caotico delle particelle determina, anche nello stato liquido, il fenomeno della **diffusione**. Un liquido diffonde comunque più lentamente di un gas, poiché il movimento delle sue molecole risulta ostacolato dalla presenza delle molecole adiacenti.
Avendo in comune la proprietà di diffondere, liquidi e aeriformi vengono raggruppati sotto la denominazione di **fluidi**.

12.1 Diffusione ed entropia

La diffusione è dunque un movimento spontaneo delle particelle di un fluido da una zona dove esse si trovano più concentrate verso una zona a minor concentrazione, in modo tale da raggiungere uno stato di equilibrio dinamico in cui le differenze di concentrazione sono state annullate e tutto lo spazio occupabile dal fluido è occupato in modo omogeneo ed uniforme.

Uno dei risultati più importanti raggiunti dalla meccanica statistica è senz'altro quello di aver giustificato il fenomeno della diffusione sulla base di semplici considerazioni probabilistiche legate al moto caotico delle particelle di un fluido.
La termodinamica classica introdusse (Clausius - 1865) il concetto di entropia (II principio della termodinamica) per descrivere i fenomeni che presentano una certa direzionalità e tentare in tal modo di giustificare il verso assunto spontaneamente in natura da molte trasformazioni.

E' ad esempio noto che il calore migra sempre da un corpo caldo ad un corpo freddo e mai viceversa. Del pari non è mai possibile assistere ad un fenomeno di separazione spontanea di una goccia di inchiostro dall'acqua in cui è stato versato e si è diffuso.
Se però si tenta di spiegare questi, ed analoghi fenomeni mediante la fisica classica ci si rende presto conto che è impossibile dedurre la direzione di un fenomeno dalle leggi che descrivono il moto.
Nessuna legge della meccanica classica vieta ad esempio a tutte le particelle d'acqua tiepida di una bacinella che possiedono minor energia cinetica di dirigersi verso un punto particolare fino a formare un cubetto di ghiaccio, mentre il resto dell'acqua, privata delle particelle più lente, diventi più calda.

Il concetto di entropia venne dunque introdotto per rendere ragione del verso che i fenomeni naturali assumono spontaneamente. Definita infatti l'entropia S come il rapporto tra il calore scambiato ΔQ e la temperatura T della sorgente. Il secondo principio della termodinamica (in una delle sue numerose accezioni) afferma infatti che un sistema evolve naturalmente verso stati di equilibrio caratterizzati da un maggior contenuto entropico. In altre parole sono spontanee le trasformazioni caratterizzate da aumenti del valore dell'entropia di un sistema.

Naturalmente il principio dell'aumento dell'entropia è un postulato. Esso non spiega perché i fenomeni naturali si orientano in una certa direzione. Si limita a calcolare un grandezza che permette di prevedere la direzione di un fenomeno spontaneo.

La meccanica statistica riformula il principio di aumento dell'entropia attraverso una interpretazione di tipo meccanicistico e probabilistico, generalizzandolo a qualsiasi trasformazione spontanea e non solo a quelle in cui sono presenti trasferimenti di calore.

Abbiamo già avuto modo di dire che la meccanica statistica è in grado di mettere in relazione le grandezze macroscopiche che caratterizzano un sistema con le medie statistiche delle grandezze che caratterizzano le singole particelle.
Il valore assunto dalla variabile macroscopica è detto *macrostato*, mentre i valori assunti dalle grandezze che descrivono le singole particelle sono detti *microstati*.

Ad esempio un certo valore di temperatura T (macrostato) è la conseguenza di un numero enorme di valori dell'energia cinetica assunti da tutte le particelle (microstati).

Naturalmente uno stesso macrostato (ad esempio un certo valore di temperatura) può essere ottenuto con diverse combinazioni di microstati (ad esempio con il 100% delle particelle che possiedono un valore di energia cinetica pari alla media o con un 50% di particelle che possiedono energia cinetica massima e 50% che possiedono energia cinetica minima).

Ciò che la meccanica statistica dimostra è che maggiore è il numero di combinazioni diverse di microstati che possono produrre un medesimo macrostato e maggiore è la probabilità che un sistema si trovi in quel particolare macrostato.
Per esemplificare quanto detto prendiamo in considerazione gli 11 risultati che si possono ottenere dal lancio di due dadi. I valori vanno da 2 (1+1) a 12 (6+6).
Essi rappresentano 11 macrostati ottenibili però con diverse combinazioni di microstati. Infatti

macrostato	combinazioni possibili	numero di microstati	probabilità
2	(1+1)	1	1/36
3	(1+2) (2+1)	2	2/36
4	(1+3) (2+2) (3+1)	3	3/36
5	(1+4) (2+3) (3+2) (4+1)	4	4/36
6	(1+5) (2+4) (3+3) (4+2) (5+1)	5	5/36
7	(1+6) (2+5) (3+4) (4+3) (5+2) (6+1)	6	6/36
8	(3+5) (2+6) (4+4) (6+2) (5+3)	5	5/36
9	(4+5) (3+6) (6+3) (5+4)	4	4/36
10	(4+6) (5+5) (6+4)	3	3/36
11	(5+6) (6+5)	2	2/36
12	(6+6)	1	1/36

Come si può facilmente osservare (e come ben sanno tutti i giocatori) il 7 ha la maggior probabilità di uscire rispetto a tutti gli altri numeri. Il fenomeno si spiega facilmente se osserviamo come il 7 si possa ottenere in un maggior numero di modi diversi, attraverso cioè un maggior numero di combinazioni di microstati.

La meccanica statistica afferma dunque che un sistema evolve spontaneamente verso uno stato (macrostato) caratterizzato dal massimo numero possibile di diverse combinazioni di microstati poiché tale stato risulta più probabile.

Un macrostato caratterizzato da poche combinazioni di microstati è detto ordinato.
Un macrostato caratterizzato da molte combinazioni di microstati è detto disordinato.

Così, mescolando casualmente un mazzo di carte avremo pochissime probabilità di ottenere tutte le carte ordinatamente raccolte per seme, poiché tale macrostato ordinato può essere ottenuto mediante un'unica combinazione di microstati (l'asso di cuori in prima posizione, il due di cuori in seconda e così via), mentre saranno elevatissime le probabilità di trovare le carte in disordine, poiché tale macrostato, può essere ottenuto in molti modo diversi, con numerose combinazioni diverse di microstati.

In definitiva la termodinamica statistica dimostra che uno stato disordinato è più probabile di uno stato ordinato e che l'entropia non è altro che una misura di tale disordine. I processi in cui diminuisce l'entropia non sono dunque impossibili, ma solamente altamente improbabili.

Boltzmann ottenne infatti una relazione che permetteva di calcolare l'entropia (S) di un sistema sulla base del numero (n) di combinazioni di microstati attraverso il quale è possibile ottenere uno determinato macrostato

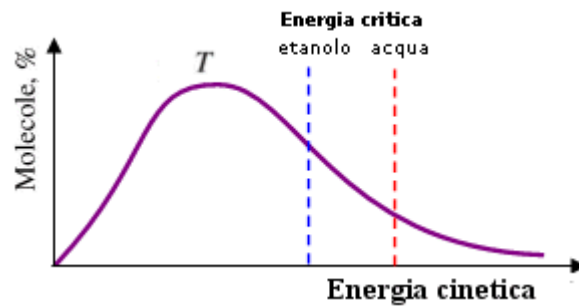
$$S = k \cdot \log_e n$$

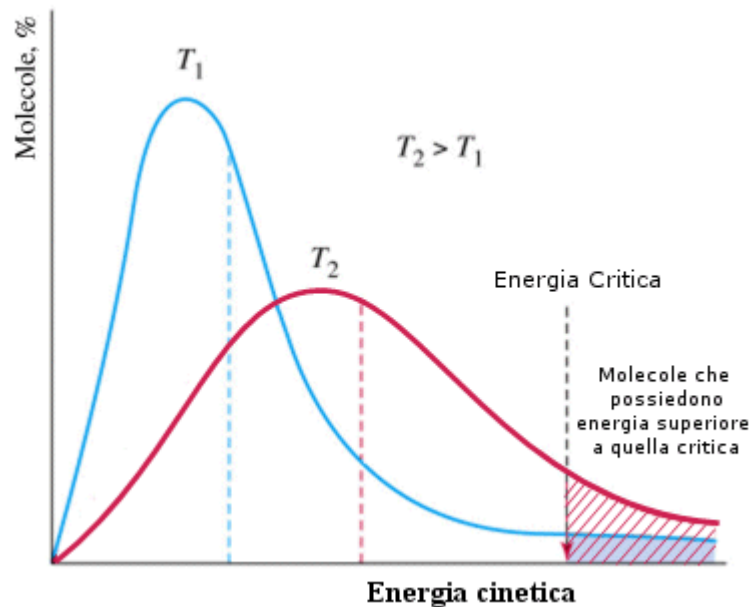
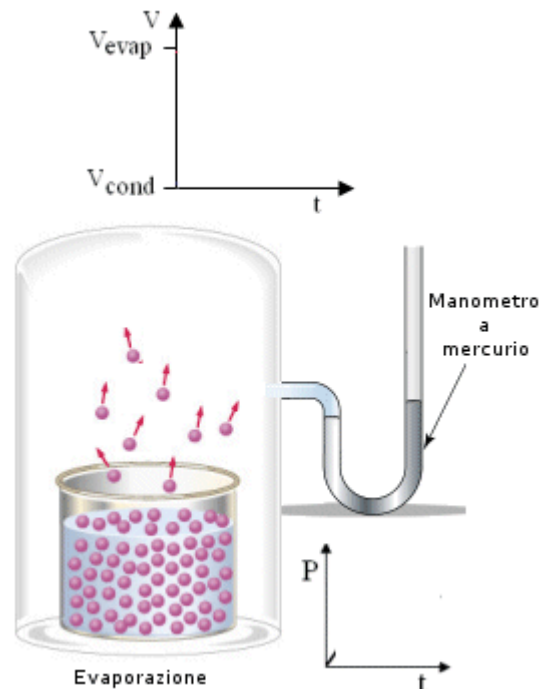
dove k è la costante di Boltzmann, pari a R/N (con R costante dei gas ed N numero di Avogadro).

In tal modo risulta ad esempio più comprensibile e meno arbitrario il terzo principio della termodinamica (**principio di Nernst**) che afferma che l'entropia di un solido cristallino a 0 K è nulla. Infatti un solido cristallino allo zero assoluto presenta teoricamente tutti i suoi atomi fermi ed ordinati ai vertici del reticolato solido. Tale configurazione perfettamente ordinata si può ottenere evidentemente in un sol modo ed il log 1 = 0.

Analogamente possiamo spiegare anche i fenomeni di diffusione. E' infatti evidente che uno stato in cui le molecole di un fluido si trovano concentrate in uno spazio limitato risulta più ordinato di uno stato in cui le molecole occupano, in modo casuale tutto lo spazio a disposizione. Lo stato disordinato può essere ottenuto in un numero di modi maggiore ed è per questo motivo di gran lunga più probabile.

12.2 Evaporazione e tensione di vapore

Anche le velocità (o le energie cinetiche) delle molecole che compongono un liquido possono essere descritte tramite una distribuzione di Maxwell.
Per ciascun liquido esiste un valore critico di Energia cinetica (Ec), che dipende essenzialmente dalla natura chimica della sostanza e dall'intensità delle forze intermolecolari, oltre il quale le molecole possiedono energia sufficiente per abbandonare la superficie del liquido e passare allo stato di vapore.

Tale processo interessa solo le molecole sufficientemente energetiche che si trovano sulla superficie del liquido ed è detto **evaporazione**.

Aumentando la temperatura del liquido la maxwelliana si sposta verso destra ed una frazione maggiore di molecole risulta possedere energia cinetica sufficiente per passare allo stato di vapore. All'aumentare della temperatura il processo di evaporazione si fa dunque più intenso.

Se poniamo un liquido all'interno di un recipiente chiuso dove abbiamo precedentemente fatto il vuoto, lo spazio non occupato dal liquido viene occupato dal suo vapore. Man mano che il processo di evaporazione procede il vapore che sovrasta la superficie del liquido si fa sempre più concentrato, essendo il recipiente chiuso, e la pressione misurabile all'interno aumenta progressivamente

<table>
<tr>
<td>

All'aumentare della concentrazione del vapore si fanno sempre più frequenti gli urti tra le particelle gassose da una parte e tra le particelle e le pareti del recipiente dall'altra, in modo tale che un numero sempre maggiore di molecole, trasferendo quantità di moto durante gli urti, perde energia cinetica e ricade sulla superficie del liquido.
Il processo è noto come **condensazione**. La velocità di condensazione aumenta dunque con l'aumentare della concentrazione del vapore

$$v_{cond} = k' [vapore]$$

La velocità di evaporazione è invece costante e dipende essenzialmente dalla temperatura e dalle forze intermolecolari. Per evaporare le molecole devono superare una Energia di soglia **E** che permetta loro di vincere le forze intermolecolari

$$V_{evap} = k'' \, e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

dove compare il fattore di Boltzmann

</td>
<td>

</td>
</tr>
<tr>
<td>

Finchè la velocità di evaporazione rimane più elevata di quella di condensazione, la concentrazione del vapore aumenta e, con essa, la pressione misurata. Si arriva tuttavia ad uno stato di equilibrio dinamico in cui la velocità del processo di evaporazione eguaglia la velocità del processo di condensazione. Poiché in tale situazione possiamo ritenere che il numero di particelle che evaporano sia pari al numero di particelle che condensano, il vapore non è in grado di arricchirsi ulteriormente e la pressione cessa dunque di aumentare. Il vapore viene per questo detto **vapore saturo** e la pressione esercitata è detta **tensione di vapor saturo**. All'equilibrio avremo dunque

$$v_{cond} = V_{evap}$$

$$k' [vapore] = k''' \, e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

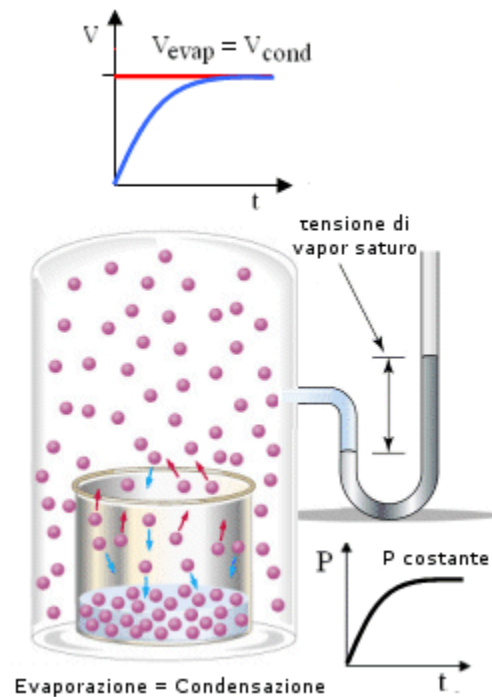
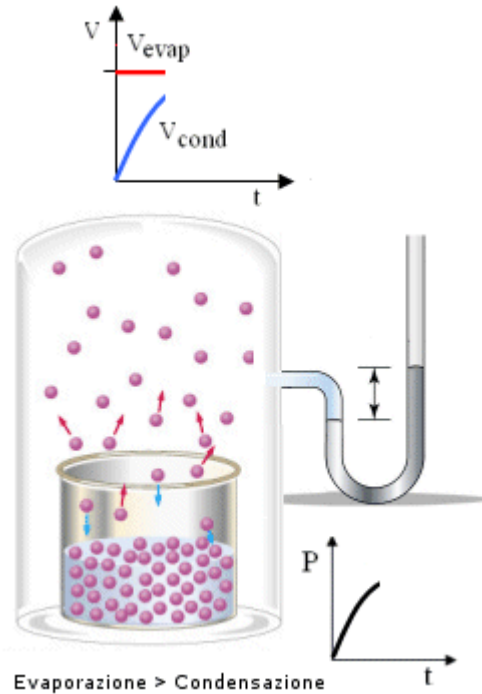
Essendo la pressione direttamente proporzionale alla concentrazione del vapore possiamo anche scrivere

$$p = k \, e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

relazione sostanzialmente analoga all'**equazione di Clausius-Clapeyron** che mostra come la tensione di vapore saturo cresca esponenzialmente al crescere della temperatura.

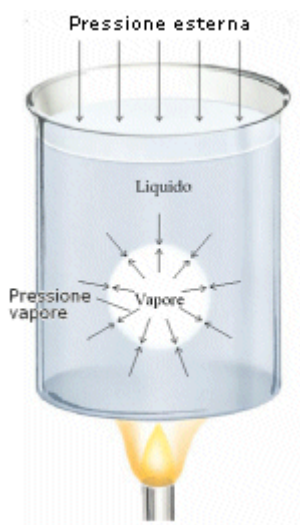
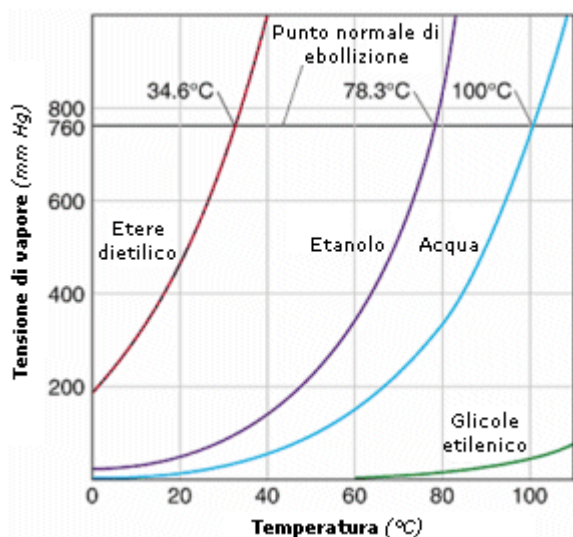
</td>
<td>

</td>
</tr>
</table>

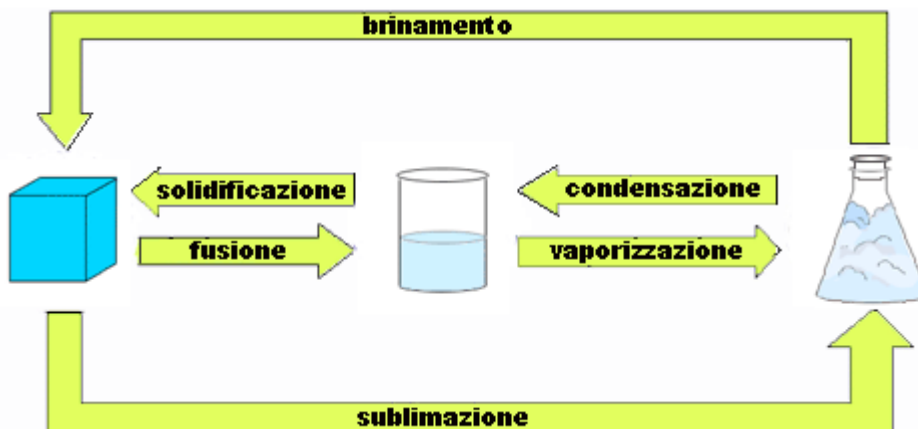
.

12.3 Ebollizione

Come abbiamo già visto la tensione di vapore aumenta con la temperatura, poiché maggiore è il numero delle particelle che possiede un'energia cinetica superiore al valore critico.

La tensione di vapore varia da liquido a liquido. A parità di temperatura è maggiore per i liquidi caratterizzati da deboli forze intermolecolari, per ciò detti *volatili*; è minore per i liquidi caratterizzati da intense forze intermolecolari che tengono particolarmente coese le particelle.

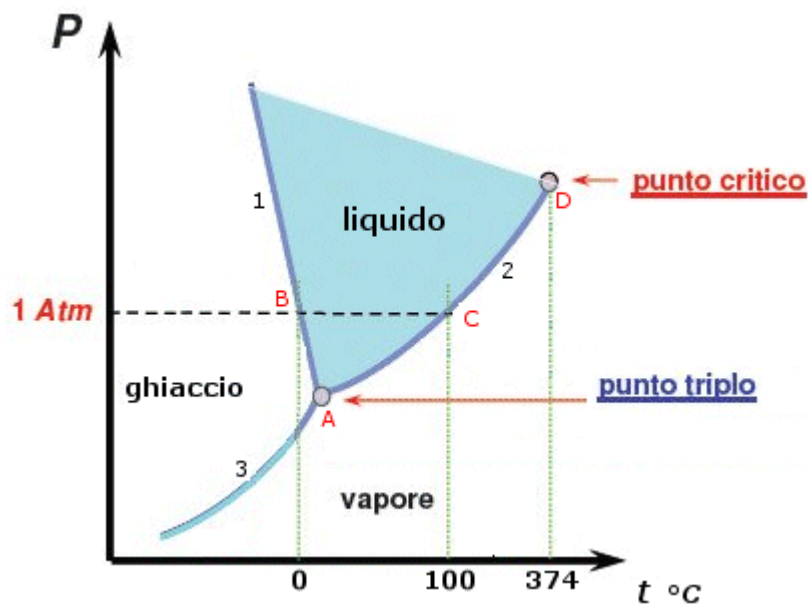
Quando al crescere della temperatura la tensione di vapore eguaglia la pressione esterna (normalmente la pressione atmosferica), allora il processo di evaporazione interessa tutta la massa del liquido ed il passaggio di stato avviene in maniera tumultuosa, attraverso un processo detto di **ebollizione**. in cui si formano bolle di gas anche all'interno del liquido.

Si definisce **punto di ebollizione normale** la temperatura alla quale la tensione di vapore assume il valore di 760 mm di Hg (pressione normale). Per l'acqua, ad esempio, il punto di ebollizione normale è di 100°C (si noti come nel grafico seguente le curve della tensione di vapore crescano esponenzialmente al crescere della temperatura).

Naturalmente se la pressione esterna è inferiore a 760 mm, come avviene ad esempio in montagna, l'acqua raggiunge il punto di ebollizione a temperature inferiori; mentre se la pressione esterna è superiore, come in una pentola a pressione, l'acqua bolle a temperature superiori.

Se forniamo calore ad un liquido esso aumenta la sua temperatura fino al momento in cui non raggiunge il suo punto di ebollizione. Durante il passaggio di stato la temperatura del liquido resta invece invariata nonostante l'apporto di calore. Il calore fornito non viene utilizzato per aumentare l'energia cinetica delle particelle, ma si trasforma in un aumento di energia potenziale delle particelle gassose.
Tale calore, assorbito dal sistema senza produrre un aumento di temperatura, è noto come **calore latente**. Esso viene naturalmente restituito all'ambiente durante il processo di condensazione.

Tale comportamento è caratteristico di ogni passaggio di stato. Si noti che il passaggio dallo stato liquido a quello aeriforme è detto **vaporizzazione** e può avvenire per **evaporazione**, se la tensione di vapore è inferiore a quella atmosferica, o per **ebollizione**.

12.4 Diagramma di stato

Un diagramma di stato è una rappresentazione grafica delle condizioni di Temperatura e Pressione alle quali una sostanza si trova allo stato solido, liquido e aeriforme.

Un punto del piano cartesiano individua una particolare coppia di valori Pressione/Temperatura ai quali corrisponderà un particolare stato di aggregazione della sostanza.
E' possibile costruire un diagramma di stato per ogni sostanza, in modo che a ciascun stato di aggregazione sia assegnata una diversa zona del piano cartesiano.

Nell'esempio che segue è riportato il diagramma di stato dell'acqua.

Le linee che in un diagramma di stato separano due regioni sono dette **confini di fase**.
I punti che si trovano su tali linee corrispondono a condizioni termodinamiche (valori di Temperatura e Pressione) in cui si trovano in equilibrio dinamico due stati fisici.

Linea 1: evidenzia le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il solido si trova in equilibrio con il liquido. La curva mostra dunque come varia la temperatura di fusione del ghiaccio al variare della pressione alla quale è sottoposto. Per la maggior parte delle sostanze tale curva presenta una pendenza positiva. Nell'acqua la pendenza negativa (all'aumentare della pressione la temperatura di fusione si abbassa) è dovuta al fatto che l'acqua, a differenza della maggior parte delle altre sostanze liquide, congelando aumenta di volume.

Linea 2: evidenzia le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il liquido si trova in equilibrio con il proprio vapore. La curva può essere dunque considerata come un grafico della tensione di vapore del liquido.

Linea 3: evidenzia le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il solido si trova in equilibrio con il proprio vapore. La curva può essere dunque considerata come un grafico della tensione di vapore di sublimazione del solido.

Punto A: detto **punto triplo**, corrisponde alle condizioni in cui la fase solida, la fase liquida e quella aeriforme coesistono in un equilibrio dinamico. Per l'acqua corrisponde a 0,01°C e 4,6 mm di Hg. In tale punto la tensione di vapore del solido è uguale alla tensione di vapore del liquido. Poiché il punto triplo è il punto più basso della regione in cui una sostanza esiste allo stato liquido, esso segna la pressione al di sotto della quale uno sostanza non può esistere allo stato liquido, qualunque sia la sua temperatura.

Così se in una fredda e asciutta mattinata d'inverno la pressione parziale di vapore è inferiore a 4,6 mm di Hg e la temperatura scende sotto 0,01°C il vapore può trasformarsi direttamente in ghiaccio (brina) senza passare allo stato liquido.

Punti B e **C**: rappresentano rispettivamente il punto normale di fusione e di ebollizione dell'acqua essendo l'intersezione della curva 1 e 2 con l'ordinata di 1 atmosfera.

Punto D: rappresenta la **temperatura critica** della sostanza, oltre la quale non è possibile ottenere la fase liquida, qualunque sia la pressione alla quale la sostanza viene sottoposta.

13 Soluzioni

Una soluzione è un sistema omogeneo di due o più componenti solidi, liquidi o gassosi, in cui i componenti sono presenti allo stato atomico o molecolare e risultano pertanto inosservabili.
Per definizione si chiama **solvente** la sostanza presente in quantità maggiore e **soluto** (o soluti) la sostanza (o le sostanze) presente in minor quantità.
Le soluzioni gassose (gas in gas) vengono normalmente dette **miscele gassose**.
Le soluzioni solide sono dette **leghe**.
Noi ci occuperemo delle soluzioni liquide in cui un soluto (solido, liquido o gassoso) si scioglie in un liquido ed essenzialmente delle **soluzioni acquose**, in cui il solvente è l'acqua.

13.1 Concentrazione di una soluzione

La concentrazione esprime la quantità relativa dei soluti rispetto al solvente. La concentrazione di un soluto si indica mettendo tra parentesi quadre la formula chimica. Ad esempio $[H_2SO_4]$ si legge "*concentrazione dell'acido solforico*". Esistono diversi modi per esprimere la concentrazione di una soluzione.

1) <u>*Percentuale in peso*</u> $C_{(p/p)}$
E' il rapporto percentuale tra il peso del soluto ed il peso della soluzione (grammi di soluto per 100 g di soluzione)

$$C_{(p/p)} = \frac{W_{soluto}}{W_{soluzione}} \cdot 100$$

2) <u>*Percentuale in volume*</u> $C_{(v/v)}$
E' il rapporto percentuale tra il volume del soluto ed il volume della soluzione (ml di soluto per 100 ml di soluzione). Viene spesso utilizzata nelle soluzioni in cui tutti i componenti sono liquidi. La gradazione delle bevande alcoliche è ad esempio espressa come percentuale in volume.

$$C_{(v/v)} = \frac{V_{soluto}}{V_{soluzione}} \cdot 100$$

3) <u>*Rapporto peso-volume*</u> $C_{(p/v)}$
E' il rapporto tra il peso del soluto espresso in grammi ed il volume della soluzione espresso in litri (*g/L*).

$$C_{(p/v)} = \frac{W_{soluto}}{V_{soluzione}} \left(g/L \right)$$

4) <u>*Frazione molare*</u> (χ)
E' il rapporto tra il numero di moli di soluto ed il numero di moli totali.

$$\chi = \frac{n_{soluto}}{n_{totali}} = \frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{solvente}}$$

5) <u>*Molarità*</u> (M)
E' il rapporto tra il numero di moli di soluto ed il volume della soluzione espresso in litri. Indica il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione (*mol/L*).

$$M = \frac{n_{soluto}}{V_{soluzione}} \left(mol/L \right)$$

6) *Molalità* (m)
E' il rapporto tra il numero di moli di soluto ed il peso del solvente espresso in kg. Indica il numero di moli di soluto presenti per chilogrammo di solvente (*mol/kg*)

$$m = \frac{n_{soluto}}{W_{solvente}}\left(\frac{mol}{kg}\right)$$

7) *Normalità* (N)
E' il rapporto tra il numero di equivalenti di soluto ed il volume della soluzione espresso in litri. Indica quanti equivalenti sono presenti in un litro di soluzione (*eq/L*).

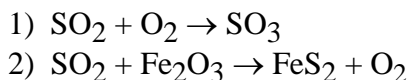
$$N = \frac{n_{eq}}{V_{soluzione}}\left(\frac{eq}{L}\right)$$

Un equivalente (*eq*) o grammo-equivalente o peso-equivalente (P_{eq}) è una quantità, espressa in grammi, il cui valore dipende dal tipo di sostanza e dal tipo di reazione.

a) Nel caso di una **reazione redox** il peso-equivalente è il rapporto tra il peso molare della sostanza che si ossida (o si riduce) e il numero di elettroni persi (o acquistati)

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{e^-}}$$

Calcoliamo ad esempio il peso equivalente dell'anidride solforosa, nelle seguenti 2 reazioni redox

1) $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$
2) $SO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow FeS_2 + O_2$

Nella prima lo zolfo si ossida passando da nox +4 a nox +6 con una perdita di 2 elettroni. Il peso equivalente dell'anidride solforosa sarà quindi in questa reazione

$$\mathrm{P_{eq}} = \frac{\mathrm{P_M}}{\mathrm{n_{e^-}}} = \frac{64}{2} = 32\,\mathrm{g/eq}$$

nella seconda lo zolfo si riduce passando da nox +4 a nox -1 con un acquisto di 5 elettroni. Il peso equivalente dell'anidride solforosa in questa seconda reazione sarà dunque

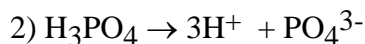
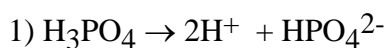
$$\mathrm{P_{eq}} = \frac{\mathrm{P_M}}{\mathrm{n_{e^-}}} = \frac{64}{5} = 12{,}8\,\mathrm{g/eq}$$

b) nel caso di una **dissociazione di un acido** (o di una base), il peso-equivalente è il rapporto tra il peso molare ed il numero di ioni H^+ (o OH^-)

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{H^+}}$$

Ad esempio calcoliamo il valore del peso equivalente dell'acido ortofosforico relativamente alle seguenti due reazioni di dissociazione

$$1)\ H_3PO_4 \rightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$2)\ H_3PO_4 \rightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$$

Nella prima in cui si liberano solo 2 ioni H^+ il peso equivalente vale

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{H^+}} = \frac{98}{2} = 49\, g/eq$$

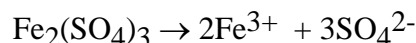
Nella seconda in cui si liberano 3 ioni H+ il peso equivalente vale

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{H^+}} = \frac{98}{3} = 32{,}67\, g/eq$$

c) nel caso di una **dissociazione di un sale**, il peso-equivalente è il rapporto tra il peso molare ed il numero delle cariche positive (o negative) prodotte dalla dissociazione

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{cariche}}$$

Calcoliamo ad esempio il peso equivalente del solfato ferrico nella seguente reazione

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Poiché vengono liberate complessivamente 6 cariche positive (o 6 negative) il peso equivalente risulta

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_{cariche}} = \frac{400}{6} = 66{,}67\, g/eq$$

E' evidente che il peso equivalente ha un significato fisico analogo al peso molare. Se il peso molare è una quantità in grammi di una sostanza che contiene un numero di Avogadro di particelle, il peso equivalente è una quantità in grammi di una sostanza in grado di mettere in gioco, a seconda delle circostanze, un numero di Avogadro di elettroni, di ioni H^+ (o OH^-) o di cariche ioniche positive (o negative).

Ora, allo stesso modo in cui si calcola il numero di moli (n) facendo il rapporto tra il peso in grammi (W) ed il peso di una mole (P_M), si può calcolare il numero di equivalenti (n_{eq}) facendo il rapporto tra il peso in grammi di una sostanza ed il peso di un equivalente (P_{eq}).

$$n_{eq} = \frac{W}{P_{eq}}$$

Per esemplificare quanto detto calcoliamo la Molarità e la Normalità di 2,3 L di una soluzione contenente 45 g di Cloruro di Magnesio $MgCl_2$.

$$M = \frac{n}{V} = \frac{W/P_M}{V} = \frac{45/95}{2{,}3} = 0{,}2\, mol/l$$

$$N = \frac{n_{eq}}{V} = \frac{W/P_{eq}}{V} = \frac{\frac{W}{P_M/n_{cariche}}}{V} = \frac{n_{moli} \cdot n_{cariche}}{V} = M \cdot n_{cariche} = 0{,}4\, eq/L$$

Da cui si deduce che per calcolare la Normalità di una soluzione è sufficiente moltiplicare il valore della Molarità per il numero di cariche ioniche (o di elettroni o di ioni H^+) messe in gioco.

L'uso della Normalità permette di calcolare direttamente le quantità di sostanze che partecipano ai processi chimici senza bisogno di bilanciare la reazione. Infatti è facilmente verificabile che in qualsiasi reazione 1 equivalente di una sostanza reagisce sempre con un equivalente di qualsiasi altra sostanza che partecipi alla reazione.

7) _Diluizioni_
Diluire una soluzione significa aggiungere una opportuna quantità di solvente in modo da portare la sua concentrazione dal valore iniziale (M_{in}) al valore finale (M_{fin}). Per calcolare la quantità di solvente che deve essere aggiunta, si consideri che il processo di diluizione non modifica il numero di moli di soluto contenute nella soluzione. Potremo pertanto scrivere

$$n_{in} = n_{fin}$$

e ricordando che la molarità è pari a $M = n/V$ e dunque $n = MV$

$$M_{in} V_{in} = M_{fin} V_{fin}$$

da cui

$$V_{fin} = (M_{in} V_{in}) / M_{fin}$$

e, finalmente, la quantità di solvente da aggiungere sarà

$$\text{Solvente da aggiungere} = V_{fin} - V_{in}$$

13.2 Solubilità
Una vecchia regola della chimica afferma che il simile scioglie il simile: solventi polari sciolgono sostanze ioniche o polari, mentre solventi apolari sciolgono sostanze apolari.
Come abbiamo già avuto modo di dire noi prenderemo in considerazione esclusivamente soluzioni acquose dove il solvente è l'acqua, un liquido molto polare.

Le parziali cariche elettriche dell'acqua esercitano sugli ioni o sulle molecole polari di un soluto un'attrazione che indebolisce considerevolmente le forze interne che mantengono integra la struttura del solido. Le particelle che si trovano sulla superficie del solido (polare o ionico) posto in acqua, finiscono quindi per essere estratte, circondate dalle molecole dell'acqua (**solvatazione**) e portate in soluzione. Se il solvente è l'acqua il fenomeno prende il nome di **idratazione**.

Si definisce **solubilità** la massima quantità di soluto che può essere disciolta in una data quantità di solvente. La solubilità è quindi la concentrazione della soluzione satura.

Il processo di solubilizzazione può essere sia esotermico che endotermico.

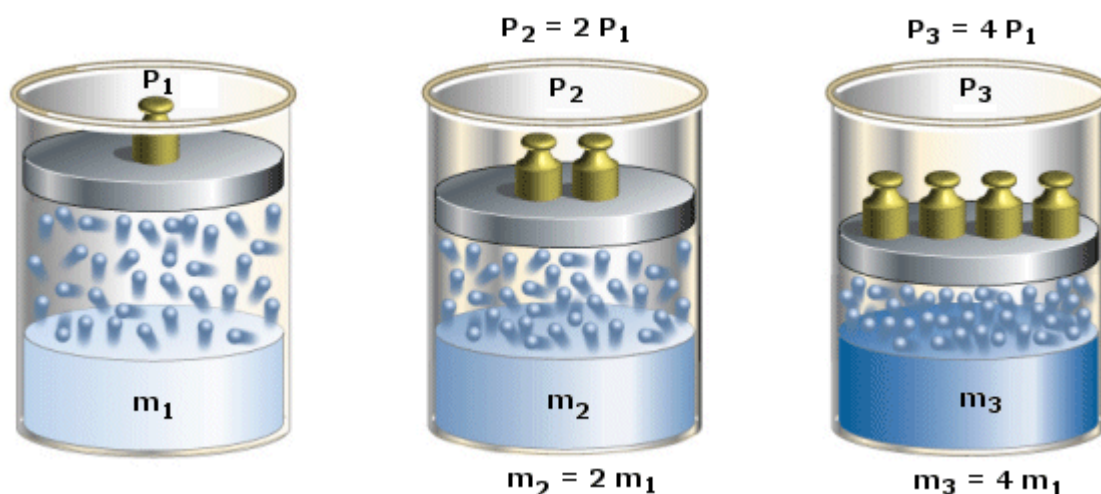
Effetti della temperatura sulla solubilità

- In genere se il soluto è un _solido_ il processo è endotermico (per questo motivo i soluti solidi si sciolgono meglio in liquidi caldi). Nonostante il processo non sia favorito dal punto di vista energetico esso risulta egualmente spontaneo poiché l'entropia di una soluzione è molto maggiore di quella di un solido cristallino (il grado di disordine è molto più elevato nei fluidi che nei solidi).

- Se il soluto è un *fluido* (liquido o gas) in genere il processo di solubilizzazione è esotermico (per questo motivo i gas si sciolgono più facilmente in liquidi a bassa temperatura).

Effetti della pressione sulla solubilità (legge di Henry)
Poiché i solidi ed i liquidi sono praticamente incomprimibili la variazione della pressione non ha alcun effetto sulla loro solubilità.
Diverso è il caso di soluti gassosi. Infatti in soluzioni di gas in liquidi la concentrazione del soluto è proporzionale alla pressione parziale del gas in equilibrio con la soluzione.
La legge di Henry afferma che la solubilità di un soluto gassoso (espressa come molalità) è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas

$$m = K_H \cdot P$$

dove K_H è la costante di Henry. La costante di Henry dipende sia dalla natura chimica del soluto che del solvente.

La legge di Henry spiega ad esempio perché, stappando una bevanda gasata in cui è disciolta dell'anidride carbonica a pressione superiore a quella atmosferica, si formi improvvisamente dell'effervescenza. Trovandosi infatti bruscamente sottoposto ad una pressione esterna inferiore, il gas non è più in grado di rimanere in soluzione. Il processo è del tutto analogo a quello che provoca la formazione di bolle di gas (embolia) nel sangue dei sommozzatori che risalgono troppo rapidamente in superficie, sottoponendosi ad una brusca diminuzione di pressione.

13.3 Elettroliti, non-elettroliti e grado di dissociazione

Le sostanze che si sciolgono in acqua (ed in generale nei solventi polari) si dividono in elettroliti e non-elettroliti.

1. I *non-elettroliti* sono sostanze che sciolte in acqua non si dissociano in ioni di carica opposta. Sono esempi di non elettroliti il glucosio, l'alcool etilico, l'anidride carbonica. Il termine "non-elettrolita" fa riferimento all'impossibilità per le soluzioni che contengono questo tipo di soluti di dare il processo dell'elettrolisi.
2. Gli *elettroliti* sono sostanze che disciolte in acqua si dissociano, in misura più o meno elevata, in ioni di carica opposta. Il termine "elettrolita" fa riferimento al fatto che solo le soluzioni che contengono ioni di carica opposta sono in grado di dare processi elettrolitici.

Gli elettroliti si dicono "forti" quando si dissociano in modo completo. Sono elettroliti forti quasi tutti i sali, gli acidi forti (HCl, HBr, HI, HNO_3 etc) e le basi forti (idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi).

Gli elettroliti si dicono "deboli" quando sono solo parzialmente dissociati. Sono elettroliti deboli gli acidi deboli (HF, H_2S, HCN HNO_2 etc) e le basi deboli (gli idrossidi degli altri metalli).

Si definisce **grado di dissociazione α** il rapporto tra il numero di moli dissociate ed il numero di moli inizialmente presenti.

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}}$$

Il grado di dissociazione è evidentemente uguale a 0 per i non-elettroliti, è pari a 1 per gli elettroliti forti e assume valori compresi tra 0 ed 1 per gli elettroliti deboli.

Se una sostanza presenta ad esempio un grado di dissociazione pari a 0,3 significa che per ogni 100 molecole che sono state poste in soluzione, 30 si sono dissociate in ioni, mentre 70 sono disciolte senza essere dissociate.

Il grado di dissociazione non è una buona misura della forza di un elettrolita debole, in quanto, come vedremo, aumenta con la diluizione. In altre parole il grado di dissociazione di un elettrolita debole aumenta progressivamente man mano che diluiamo la soluzione. Per confrontare la forza di due elettroliti deboli possiamo confrontarne il grado di dissociazione solo se le due soluzioni presentano la stessa concentrazione.

13.4 Osmosi e Pressione osmotica

Il fenomeno dell'osmosi si produce ogniqualvolta due soluzioni a diversa concentrazione sono separate da una membrana semipermeabile (selettivamente permeabile), che permette il passaggio selettivo (diffusione) solo di alcuni componenti la soluzione e non di altri.

Analizziamo il caso più semplice in cui una soluzione contenente un unico soluto è separato dall'acqua pura attraverso una membrana semipermeabile.Il soluto non è in grado di diffondere ed attraversare la membrana, mentre il solvente diffonde liberamente.

1) Poiché il movimento di diffusione del soluto è impedito dalla presenza della membrana semipermeabile, l'unico movimento consentito è quello del solvente (acqua). Le molecole di solvente si muovono naturalmente nei due sensi, ma inizialmente la probabilità che l'acqua entri nella soluzione è maggiore di quella che esca. Finchè la velocità di entrata $\mathbf{V_e}$ è maggiore della velocità di uscita $\mathbf{V_u}$, il movimento netto del solvente in entrata contribuisce a diluire la soluzione e ne fa alzare il livello, mentre il livello dell'acqua pura esterna si abbassa. Il fenomeno è noto come **osmosi**.
Il flusso dell'acqua in entrata genera dunque una pressione, in grado di far aumentare il livello della soluzione, detta **pressione osmotica**.

2) Man mano che la soluzione si diluisce (ed aumenta dunque in essa la quantità di solvente) aumenta la probabilità che le molecole d'acqua escano dalla soluzione. Il fenomeno esmotico raggiunge un punto di equilibrio quando la velocità dell'acqua in entrata eguaglia la velocità dell'acqua in uscita. Il livello della soluzione si alza fino a quando al punto in cui la pressione esercita dalla colonna di liquido innalzatasi fa esattamente equilibrio alla pressione esercitata dal solvente in entrata.
Quando viene raggiunto l'equilibrio è quindi possibile utilizzare il peso della colonna d'acqua come misura della pressione esercitata dal solvente in entrata, o **pressione osmotica**, π. Si ricordi che il metro d'acqua (come il mm di Hg) è una unità di misura di pressione (1 atm = 10 m H_2O = 760 mm Hg)

Sperimentalmente si osserva che la pressione osmotica prodotta da una soluzione rispetto al solvente puro obbedisce all'equazione di stato dei gas perfetti

$$\pi \cdot V = nRT$$

dove V = volume della soluzione ed n = numero di moli di soluto

Tenendo conto poi che n/V è la molarità della soluzione, la relazione diventa

$$\pi = \frac{n}{V} RT = MRT$$

La pressione osmotica di una soluzione, a temperatura costante, dipende dunque esclusivamente dalla sua concentrazione. Nel caso si prendano in considerazione 2 soluzioni a diversa concentrazione, la pressione osmotica è proporzionale alla differenza di concentrazione ΔM.

$$\pi = \Delta M \cdot R \cdot T$$

13.5 **Legge di Raoult**

Il processo di evaporazione interessa, come sappiamo, solo le molecole presenti sulla superficie del liquido. In una soluzione in cui siano disciolti alcuni soluti, nelle quantità molari n_1, n_2, n_3,.....n_n, le molecole di ciascuno di essi sono distribuite in modo uniforme su tutta la massa della soluzione, e quindi anche sulla sua superficie, in modo proporzionale alla loro frazione molare (n_i/n_{tot}).

Ciascuna delle specie chimiche presenti in soluzione sarà soggetta ad un processo di evaporazione e contribuirà pertanto alla formazione di un vapore, costituito da una miscela di aeriformi. Ciascun componente la soluzione contribuirà alla tensione di vapore della soluzione in modo proporzionale alla frazione di molecole che occupano la superficie della soluzione ed alla sua maggiore o minore volatilità. In altre parole la tensione di vapore della soluzione dipenderà dalla frazione molare di ciascun componente la soluzione e dalla tensione di vapore del componente stesso.

La legge di Raoult esprime quantitativamente tale fenomeno, affermando che *la tensione di vapore* (P) *di una soluzione, a temperatura costante è data dalla somma delle tensioni di vapore di ciascun componente la soluzione allo stato puro* (P_i^o), *moltiplicato per la frazione molare* (χ_i) *con cui il componente compare nella soluzione stessa*.

$$P = P_1^o \cdot \chi_1 + P_2^o \cdot \chi_2 + P_3^o \cdot \chi_3 + ... + P_n^o \cdot \chi_n$$

In altre parole, la tensione di vapore di una soluzione è una media ponderata delle tensioni di vapore dei suoi componenti, dove le frazioni molari rappresentano i fattori di ponderazione.

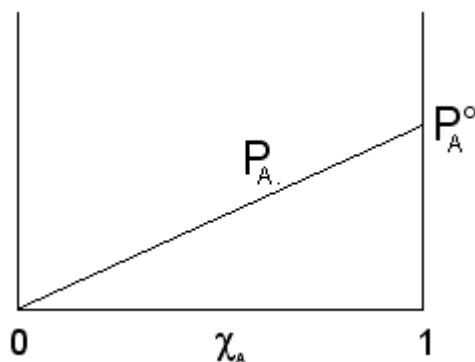
Ad esempio se misceliamo 5 moli di H_2O, la cui tensione di vapore a 25°C è di 23,8 mm di Hg con 3 moli di alcool etilico, la cui tensione di vapore a 25°C è di 58,9 mm di Hg, la tensione di vapore della soluzione sarà

$$P = P^o_{acqua} \cdot \chi_{acqua} + P^o_{etilico} \cdot \chi_{etilico} = 23{,}8 \cdot \frac{5}{8} + 58{,}9 \cdot \frac{3}{8} = 36{,}96 mm$$

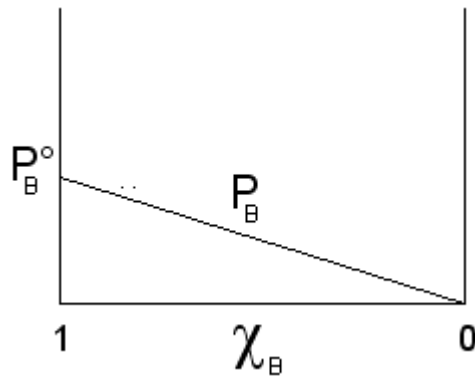
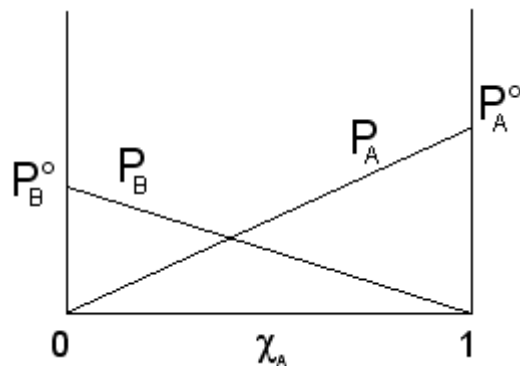
Possiamo rappresentare graficamente l'andamento della tensione di vapore nel caso di una soluzione a due componenti A e B, in funzione della loro frazione molare.

Il componente A, più volatile ($P_A^o > P_B^o$), contribuisce alla tensione di vapore totale con una tensione di vapore P_A direttamente proporzionale alla sua frazione molare ed alla tensione di vapore che manifesta allo stato puro P_A^o , secondo la relazione

$$P_A = P_A^o \cdot \chi_A$$

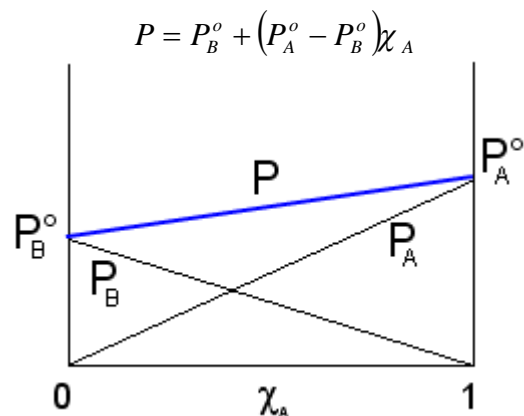
che rappresenta una retta di pendenza P_A^o.

Il componente B, meno volatile ($P_B^o < P_A^o$), contribuisce alla tensione di vapore totale con una tensione di vapore P_B direttamente proporzionale alla sua frazione molare ed alla tensione di vapore che manifesta allo stato puro P_B^o, secondo la relazione

$$P_B = P_B^o \cdot \chi_B$$

che rappresenta una retta di pendenza P^o_B.

Tenendo conto che $\chi_B = 1 - \chi_A$, l'equazione della retta diventa $P_B = P_B^o\left(1 - \chi_A\right)$ che potremo rappresentare sullo stesso grafico di A ottenendo

L'andamento della tensione di vapore della soluzione per tutte le possibili combinazioni di A e B può quindi essere ottenuta, secondo quanto previsto dalla legge di Raoult, sommando punto a punto gli apporti dei due componenti (P_A + P_B). Si ottiene

$$P = P_B + P_A = P_B^o\chi_B + P_A^o\chi_A = P_B^o\left(1 - \chi_A\right) + P_A^o\chi_A$$

e riordinando

$$P = P_B^o + \left(P_A^o - P_B^o\right)\chi_A$$

Dove si vede che il valore della tensione di vapore è sempre compreso tra quello dei due componenti allo stato puro, variando linearmente tra questi due estremi. La tensione di vapore totale è rappresentabile in un grafico che porti la frazione molare del componente A in ascissa, come una retta

di pendenza $\left(P_A^o - P_B^o\right)$ e di intersezione con l'asse delle ordinate P_B^o. Le soluzioni che rispettano la legge di Raoult si dicono soluzioni ideali.

In moltissime soluzioni i soluti sono solidi che presentano tensioni di vapore talmente basse da poter essere trascurate. Nel caso più semplice di un unico soluto solido non volatile la legge di Raoult diventa

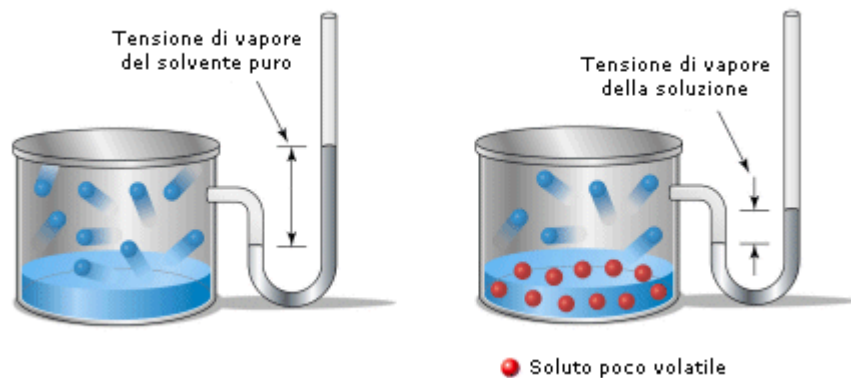
$$P = P_{solv}^o \cdot \chi_{solv} + P_{soluto}^o \cdot \chi_{soluto}$$

e, poiché possiamo porre $P_{soluto}^o = 0$, si otterrà

$$P = P_{solv}^o \cdot \chi_{solv} = P_{solv}^o \cdot \left(1 - \chi_{soluto}\right) = P_{solv}^o - P_{solv}^o \cdot \chi_{soluto}$$

da cui

$$\frac{P_{solv}^o - P}{P_{solv}^o} = \chi_{soluto}$$

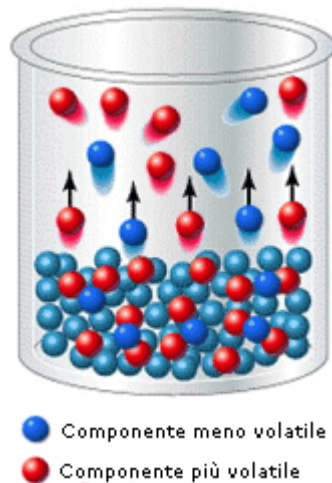
Tale relazione esprime il fatto che la presenza di molecole di soluto che non evaporano (o evaporano in modo trascurabile) alla superficie della soluzione, diminuiscono la superficie utile per l'evaporazione del solvente di una percentuale pari alla frazione molare del soluto e finiscono quindi per far diminuire la tensione di vapore del solvente della stessa percentuale.

La legge di Raoult per un soluto poco volatile afferma infatti che *l'abbassamento relativo della tensione di vapore del solvente* $\left(\frac{P_{solv}^o - P}{P_{solv}^o}\right)$ *è uguale alla frazione molare del soluto* $\left(\chi_{soluto}\right)$.

Se ad esempio sciogliamo 100 g di saccarosio (soluto poco volatile, P_M = 342 g/mol) in 500 g di H_20 a 26°C (P_M = 18 g/mol, P° = 25,2 mm di Hg), possiamo calcolare di quanto si abbassa la tensione di vapore del solvente, calcolando semplicemente la frazione molare del soluto

$$\chi_{soluto} = \frac{n_{sacc}}{n_{acqua} + n_{sacc}} = \frac{\frac{W_{sacc}}{P_{M_{sacc}}}}{\frac{W_{acqua}}{P_{M_{acqua}}} + \frac{W_{sacc}}{P_{M_{sacc}}}} = \frac{\frac{100}{342}}{\frac{500}{18} + \frac{100}{342}} = 0{,}01$$

La tensione di vapore del solvente si abbassa dunque dell'1%, pari 25,2·0,01 = 0.25 mm di Hg e la tensione di vapore della soluzione sarà pari a

$$P = P^o_{solv} \cdot \chi_{solv} = 25{,}2 \cdot 0{,}99 = 24{,}95 mm$$

Si noti infine che, se due componenti una soluzione possiedono diversa volatilità (diverse tensioni di vapore), quello più volatile tenderà ad arricchire maggiormente il vapore e la sua frazione molare nella miscela gassosa risulterà, per la legge di Dalton, superiore alla sua frazione molare nella soluzione.

Se ad esempio mescoliamo, a 25°C, 15 moli di acqua (tensione di vapore 23,8 mm) con 15 moli di alcool etilico (tensione di vapore 58,9 mm), per la legge di Raoult la tensione di vapore della soluzione sarà pari a

$$P = 23{,}8 \cdot \frac{15}{30} + 58{,}9 \cdot \frac{15}{30} = 11{,}9 + 29{,}45 = 41{,}35$$

Si noti che la pressione parziale del vapor d'acqua nella miscela gassosa è di 11,9 mm di Hg, mentre la pressione parziale dell'alcool etilico gassoso è di 29,45 mm di Hg.
Per la legge di Dalton la frazione molare di un componente una miscela gassosa è esattamente pari al rapporto tra la sua pressione parziale e la pressione totale, per cui la frazione molare dell'alcool etilico nella miscela gassosa sarà pari a

$$\chi_{etilico_G} = \frac{P_{etilico}}{P_{totale}} = \frac{29{,}45}{41{,}35} = 0{,}71$$

superiore alla frazione molare dell'etilico in soluzione $\left(\chi_{etilico_S} = \frac{15}{30} = 0{,}5\right)$. Il componente più volatile si trova dunque nel vapore in percentuale maggiore rispetto a quanto non sia in soluzione.
Per distinguerla da quella dei componenti liquidi, la frazione molare dei componenti gassosi viene in genere indicata con la lettera Y.

Possiamo esprimere la frazione molare Y di un componente nella fase gassosa in funzione della frazione molare χ che esso presenta nella soluzione. La frazione molare dei componenti nella fase gassosa vale

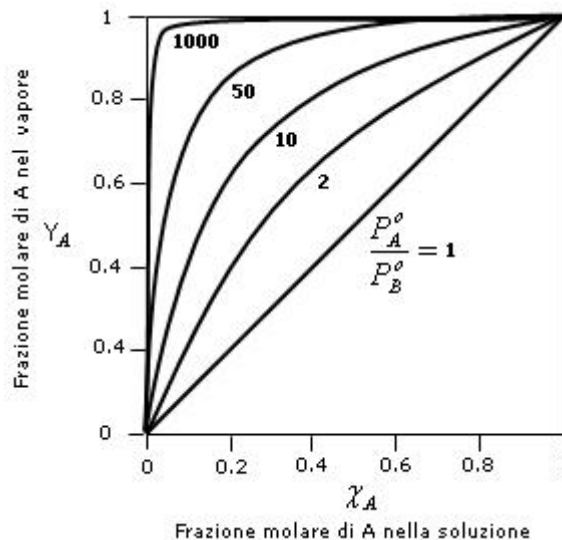
$$Y_A = \frac{P_A}{P} \quad \text{e} \quad Y_B = 1 - Y_A$$

ricordando che $P_A = P_A^o \cdot \chi_A$ e che la tensione di vapore della soluzione vale $P = P_B^o + \left(P_A^o - P_B^o\right)\chi_A$ otteniamo

$$Y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^o \chi_A}{P_B^o + \left(P_A^o - P_B^o\right)\chi_A} = \frac{\frac{P_A^o}{P_B^o}\chi_A}{1 - \chi_A + \frac{P_A^o}{P_B^o}\chi_A}$$

dove possiamo osservare che la frazione molare del componente più volatile A nella fase gassosa è tanto più elevata quanto maggiore è il rapporto tra la sua tensione di vapore e la tensione di vapore del componente meno volatile B.

Se i due componenti presentano la medesima tensione di vapore $\frac{P_A^o}{P_B^o} = 1$, allora la frazione molare in soluzione è uguale alla frazione molare nella fase gassosa $Y_A = \chi_A$.

Nel grafico successivo è riportato l'andamento della curva $Y_A = \frac{\frac{P_A^o}{P_B^o}\chi_A}{1 - \chi_A + \frac{P_A^o}{P_B^o}\chi_A}$ per diversi valori del rapporto $\frac{P_A^o}{P_B^o}$

Possiamo infine esprimere la tensione di vapore della soluzione in funzione della frazione molare Y_A del componente più volatile nella fase gassosa.
Ricordando che la frazione molare Y_A del componente più volatile nella fase gassosa è pari a

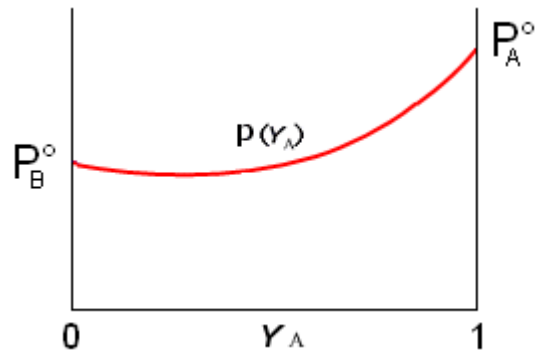
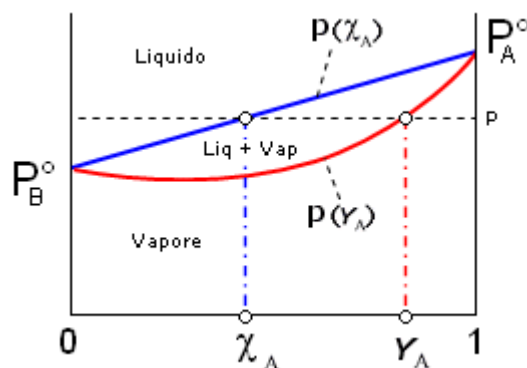
$$Y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^o \chi_A}{P}$$

esplicitiamo la frazione molare χ_A del componente nella soluzione

$$\chi_A = \frac{P}{P_A^o} Y_A$$

e sostituiamone il valore nella tensione di vapore della soluzione $P = P_B^o + \left(P_A^o - P_B^o\right)\chi_A$. Otteniamo

$$P = \frac{P_B^o P_A^o}{P_A^o - P_A^o Y_A + P_B^o Y_A} \quad \text{o} \quad P = \frac{P_B^o}{1 - \left(1 - \frac{P_B^o}{P_A^o}\right) Y_A}$$

dove possiamo osservare che la tensione di vapore non varia linearmente con la frazione molare Y_A del componente nella fase gassosa.

Se riportiamo in un unico grafico l'andamento della pressione di vapore (a T costante) in funzione della frazione molare sia in fase gassosa (Y_A) che in fase acquosa (χ_A), otteniamo un diagramma in cui è possibile osservare come il vapore sia più ricco nel componente più volatile ($Y_A > \chi_A$)

Questa circostanza permette normalmente di separare i due componenti una soluzione per ***distillazione***. Il vapore che si ottiene facendo bollire una soluzione è infatti più ricco nell'elemento più volatile. Se i vapori così ottenuti vengono poi fatti condensare, la nuova soluzione che se ne ottiene risulta anch'essa più concentrata nell'elemento più volatile. Eseguendo più volte il processo è possibile separare completamente i due componenti.

13.5.1 Regola della leva

Quando la soluzione (fase liquida) è in equilibrio con i suoi vapori (fase gassosa) è presente un sistema bifasico di cui possiamo calcolare le percentuali relative (in massa) delle due fasi in equilibrio. La frazione molare Z_A totale (vapore + liquido) del sistema bifasico sarà evidentemente compresa tra quella del gas e quella del liquido ($Y_A > Z_A > \chi_A$) ed il suo valore sarà correlato al rapporto molare tra fase gassosa e fase liquida (n_g/n_l)

Consideriamo il componente A più volatile ed indichiamo con

n_g	= numero di moli presenti nella fase gassosa
n_l	= numero di moli presenti nella fase liquida
$n = n_g + n_l$	= numero di moli totali, presenti in entrambe le fasi in equilibrio
$n_g Y_A$	= numero di moli di A presenti nella fase gassosa
$n_l \chi_A$	= numero di moli di A presenti nella fase liquida
$n Z_A = (n_g + n_l) Z_A$	= numero di moli di A presenti in entrambe le fasi

Ora, applichiamo il principio di conservazione della massa ed eseguiamo il bilancio di materia. Il numero totale di moli di A (presenti in entrambe le fasi) dovrà essere uguale alla somma delle moli di A in fase liquida ed in fase gassosa. Possiamo allora scrivere

$$(n_g + n_l)\, Z_A = n_l \cdot \chi_A + n_g \cdot Y_A$$

da cui

$$n_g \cdot Z_A + n_l \cdot Z_A = n_l \cdot \chi_A + n_g \cdot Y_A$$

$$n_g \cdot Z_A + n_l \cdot Z_A = n_l \cdot \chi_A + n_g \cdot Y_A$$

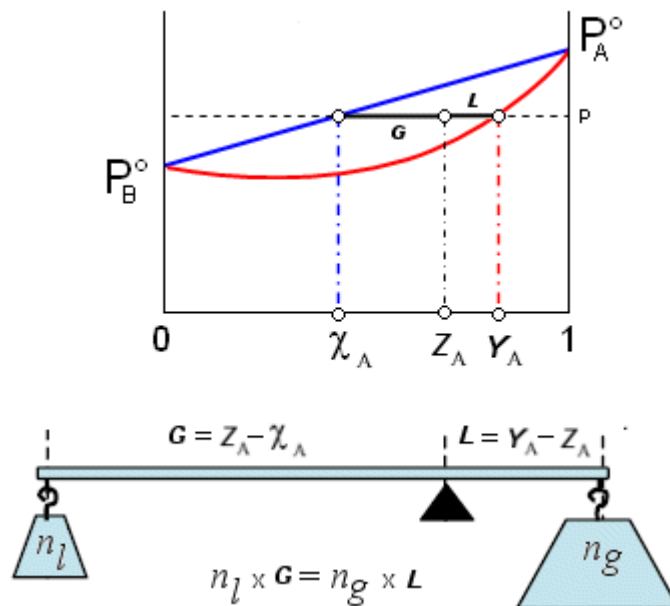
raccogliendo n_g ed n_l, si arriva infine alla relazione seguente che costituisce la **regola della leva**

$$n_g\,(Y_A - Z_A) = n_l\,(Z_A - \chi_A)$$

Il nome si deve al fatto che la relazione è analoga a quella che fornisce la condizione di equilibrio di una leva in cui il prodotto della forza F_1 per il suo braccio b_1 deve essere uguale al prodotto della forza F_2 per il suo braccio b_2. Dunque il numero di moli contenute in ciascuna fase stanno tra loro in modo inversamente proporzionale ai segmenti congiungenti i punti che rappresentano le fasi con il punto che fornisce la composizione chimica media Z_A del sistema bifasico.

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{Z_A - \chi_A}{Y_A - Z_A} = \frac{G}{L}$$

$$n_g \cdot L = n_l \cdot G$$

La lunghezza della congiungente il punto indicante la composizione globale Z_A della miscela con quello indicante la composizione della singola fase è inversamente proporzionale alla percentuale di quella fase presente.

Dunque il numero di moli presenti nella fase gassosa è proporzionale al segmento ***G***, mentre il numero di moli di A presenti nella fase liquida è proporzionale al segmento ***L***.

Applicando la medesima regola è possibile calcolare non solo il rapporto molare tra fase gassosa e fase liquida (n_g/n_l), ma anche la frazione molare del sistema bifasico presente in una determinata fase. Ricordando infatti che la lunghezza del segmento ***L*** è proporzionale al numero di moli in fase liquida, mentre la lunghezza del segmento ***G*** è proporzionale al numero di moli in fase gassosa, potremo scrivere

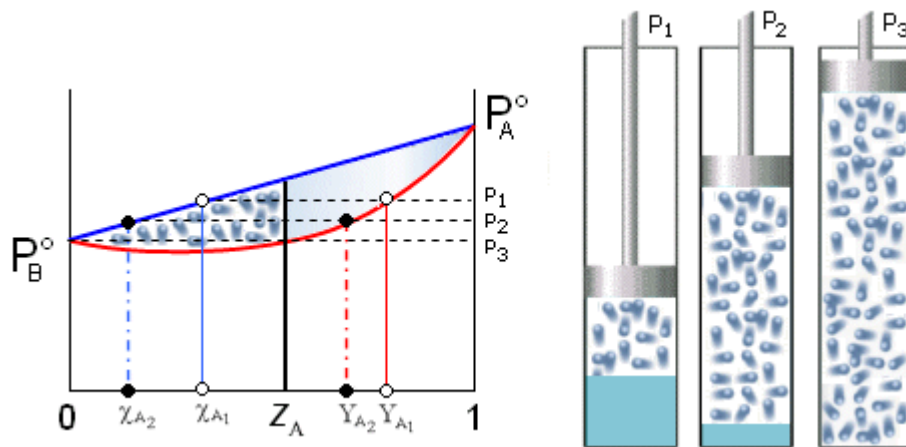
$$\frac{n_g}{n_{tot}} = \frac{G}{G+L} = \frac{Z_A - \chi_A}{Y_A - \chi_A} \qquad \text{e} \qquad \frac{n_l}{n_{tot}} = \frac{L}{G+L} = \frac{Y_A - Z_A}{Y_A - \chi_A}$$

dove

$\frac{n_g}{n_{tot}}$ = frazione delle moli totali presente sotto forma di vapore

$\frac{n_l}{n_{tot}}$ = frazione delle moli totali presente sotto forma di liquido

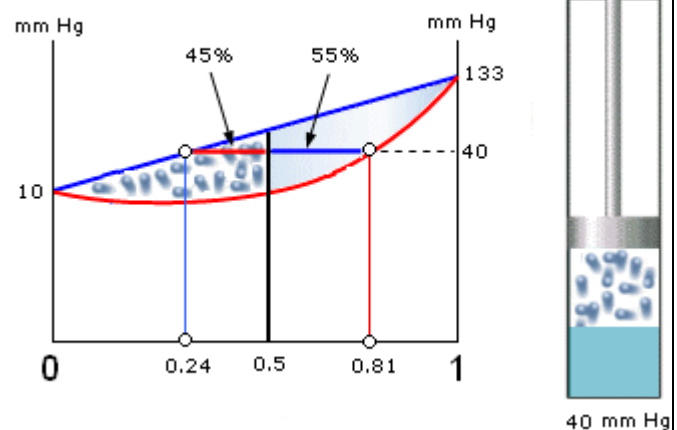
In un sistema bifasico liquido-vapore in reciproco equilibrio la frazione molare totale Z (vapore + liquido) è ovviamente costante. Se tuttavia sottoponiamo il sistema ad una variazione di pressione, esso si riassesta verso una nuova condizione di equilibrio in cui varia il rapporto quantitativo tra la fase liquida e quella di vapore e le concentrazioni delle singole fasi.

In particolare, diminuendo la pressione il sistema si sposta verso la fase di vapore (una maggior quantità di liquido evapora) ed entrambe le fasi risultano meno concentrate nel componente più volatile.

Esempio

Introduciamo in un recipiente un egual numero di moli di esano (tensione di vapore a 20°C 133 mm Hg) e di ottano (tensione di vapore a 20°C 10 mm Hg). Sapendo che il vapore che si forma presenta una tensione di 40 mm Hg, calcoliamo la concentrazione del componente più volatile (esano) nella soluzione e nel vapore e la frazione di sistema presente sotto forma di vapore. Aumentiamo successivamente il volume del recipiente fino a portare la pressione del vapore a 25 mm Hg e ricalcoliamo le caratteristiche del sistema

Essendo il sistema equimolare (moli esano = moli ottano) la frazione molare dell'esano è Z = 0,5

Applichiamo la legge di Raoult per calcolare la tensione di vapore dell'esano nella soluzione

$$P = P^o_{ottano} + \left(P^o_{esano} - P^o_{ottano}\right)\chi_{esano}$$

$$\chi_{esano} = \frac{P - P^o_{ottano}}{P^o_{esanoo} - P^o_{ottano}} = \frac{40-10}{133-10} = 0.244$$

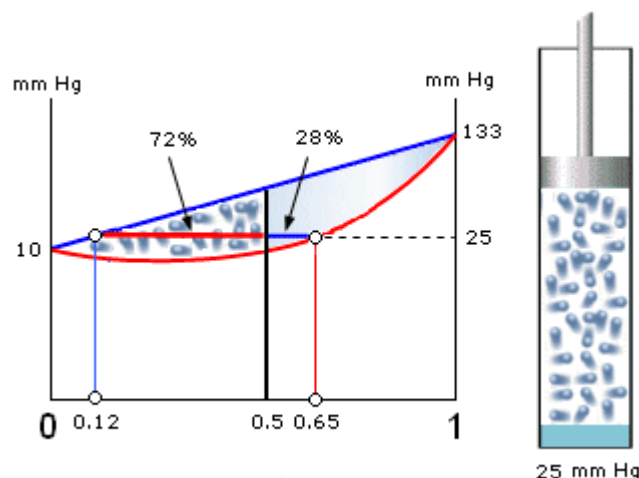
Applichiamo ora la legge di Dal ton per calcolare la frazione molare dell'esano nel vapore

$$Y_{esano} = \frac{P_{esano}}{P} = \frac{P^o_{esano}\chi_{esano}}{P} = \frac{133 \cdot 0,244}{40} = 0.811$$

Applichiamo infine la regola della leva per calcolare la frazione di molecole che si trovano sotto forma di vapore

$$\frac{n_g}{n_{tot}} == \frac{Z_{esano} - \chi_{esano}}{Y_{esano} - \chi_{esano}} = \frac{0.5 - 0.244}{0.811 - 0.244} = 0.451$$

Dunque il 45,1% delle moli totali si trova sotto forma di vapore e contiene l'81,1% di esano, mentre il rimanente 54,9% delle molecole totali si trova in fase liquida e contiene il 24,4 % di esano.

Se ora portiamo la pressione del vapore a 25 mm Hg, il sistema sposta il suo equilibrio verso la fase gassosa. Rieseguiamo i calcoli precedenti per una pressione di 25 mm Hg Applichiamo la legge di Raoult per calcolare la tensione di vapore dell'esano nella soluzione $\chi_{esano} = \frac{P - P^o_{ottano}}{P^o_{esanoo} - P^o_{ottano}} = \frac{25-10}{133-10} = 0.122$ Applichiamo ora la legge di Dal ton per calcolare la frazione molare dell'esano nel vapore $Y_{esano} = \frac{P_{esano}}{P} = \frac{P^o_{esano}\chi_{esano}}{P} = \frac{133 \cdot 0{,}122}{25} = 0.649$ Applichiamo infine la regola della leva per calcolare la frazione di molecole che si trovano sotto forma di vapore $\frac{n_g}{n_{tot}} == \frac{Z_{esano} - \chi_{esano}}{Y_{esano} - \chi_{esano}} = \frac{0.5-0.122}{0.649-0.122} = 0.717$ Dunque il 71,7% delle moli totali si trova sotto forma di vapore e contiene l'64,9% di esano, mentre il rimanente 28,3% delle molecole totali si trova in fase liquida e contiene il 12,2 % di esano.	

Si tenga presente che la regola della leva rimane valida anche usando le percentuali in peso (massa) al posto delle frazioni molari. Ovviamente in questo caso si troveranno valori numerici diversi.

Esempio
Trasformiamo i dati dell'esempio precedente nelle corrispondenti percentuali in massa, sapendo che il peso molare dell'esano è 86 g/mol, mentre quello dell'ottano è 114 g/mol.
Avevamo un sistema bifasico equimolare (Z = 0.5) in cui il 45,1% delle moli totali si trovava sotto forma di vapore contenente l'81,1% di esano, mentre il rimanente 54,9% delle molecole totali si trovava in fase liquida con il 24,4 % di esano.

la frazione molare dell'esano Z = 0.5, espressa come percentuale in massa, diventa

$$\%m_{TOT} = \frac{86}{86+114} = 0.43$$

Calcoliamo la massa dell'esano presente in 0.451 moli di vapore

0.451 x 0.811 x 86 = 31.46 g

Calcoliamo la massa dell'ottano presente in 0.451 moli di vapore

0.451 x (1-0.811) x 114 = 9.72 g

Dunque 0.451 moli di vapore pesano 31.46 + 9.72 = 41.18 g e contengono una percentuale in massa di esano pari a

$\%m_{Gas}$ = 31.46/41.18 = 0.764

Calcoliamo la massa dell'esano presente in 0.549 moli di soluzione

0.549 x 0.244 x 86 = 11.52 g

Calcoliamo la massa dell'ottano presente in 0.549 moli di vapore

0.549 x (1-0.244) x 114 = 47.31 g

Dunque 0.549 moli di fase liquida pesano 11.52+47.31=58.83 g e contengono una percentuale in massa di esano pari a

$\%m_{Liq}$ = 11.52/58.83 = 0.196

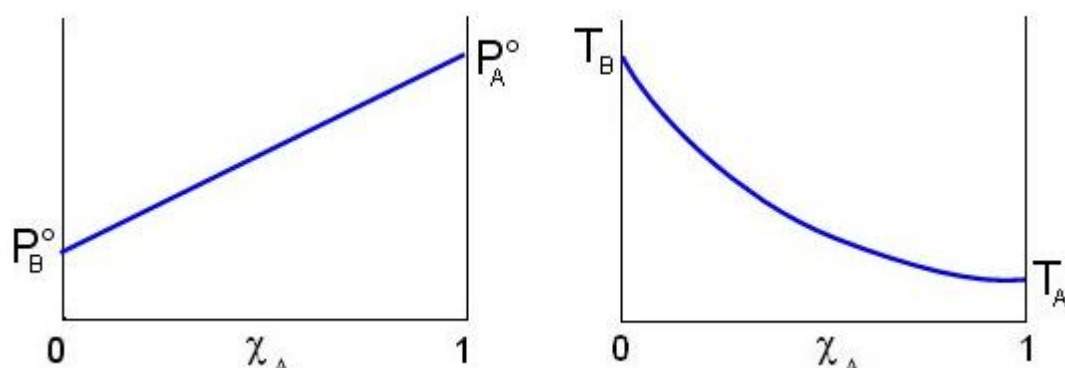
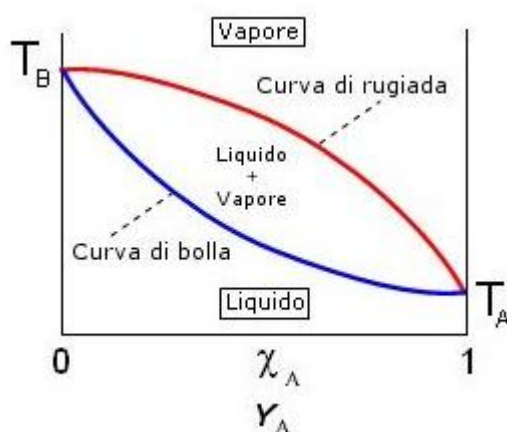
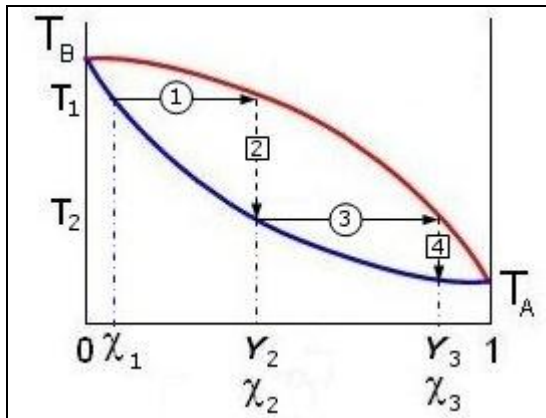
Calcoliamo la percentuale in massa del sistema presente in fase gassosa

$$\frac{m_{gas}}{m_{tot}} = \frac{41.18}{41.18+58.83} = 0.412$$

Verifichiamo che tale valore poteva essere ottenuto applicando la regola della leva

$$\frac{m_{gas}}{m_{tot}} = \frac{\%m_{Tot} - \%m_{Liq}}{\%m_{Gas} - \%m_{Liq}} = \frac{0.43-0.196}{0.764-0.196} = 0.412$$

13.5.2 Distillazione e diagramma lenticolare

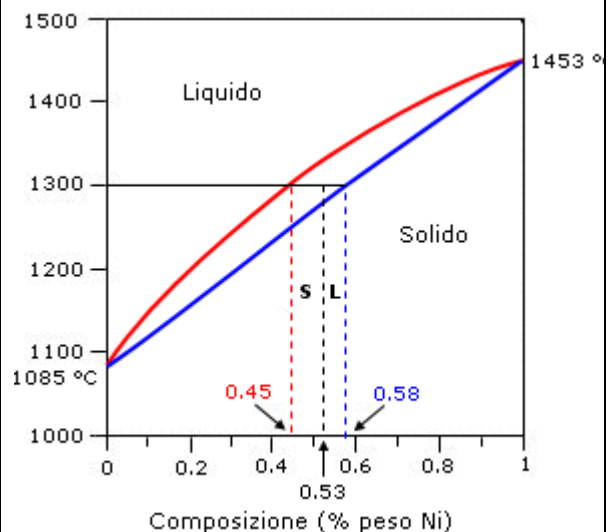
Per descrivere il processo di distillazione si fa riferimento alla curva che lega la temperatura di ebollizione della soluzione alla frazione molare del componente più volatile. Il componente più volatile è ovviamente quello con la più alta tensione di vapore e quindi con la più bassa temperatura di ebollizione. T_B è la temperatura di ebollizione del componente B puro e T_A è la temperatura di ebollizione del componente A puro.
Come si può osservare nei grafici successivi, a differenza della tensione di vapore, la temperatura di ebollizione della soluzione non varia linearmente in funzione di χ_A

Se in ascissa si riporta sia la frazione molare della soluzione (χ) che del vapore (Y) si ottengono due curve a pressione costante (isobare) che costituiscono il cosiddetto **diagramma lenticolare**. La curva inferiore, che rappresenta la temperatura alla quale il liquido bolle, è detta **curva di bolla**. La curva superiore, che rappresenta la temperatura alla quale il vapore condensa, è detta **curva di rugiada**. All'interno della **lente** è presente un sistema bifasico liquido + vapore in reciproco equilibrio

Come abbiamo già detto la distillazione permette di separare i due componenti a diversa volatilità di una soluzione sfruttando il fatto che il vapore risulta più ricco nel componente più volatile. Facendo ricondensare i vapori, la nuova soluzione che se ne ottiene risulta anch'essa più concentrata nell'elemento più volatile. Eseguendo più volte il processo è possibile separare completamente i due componenti.

Distillazione

1) Portiamo alla temperatura di ebollizione T_1 un liquido povero (χ_1) nel componente più volatile A, ottenendo in tal modo un vapore più ricco ($y_2 > \chi_1$) nel componente più volatile A.
2) Condensiamo il vapore, ottenendo un liquido avente la medesima concentrazione in A ($\chi_2 = y_2$) del vapore
3) Portiamo nuovamente alla temperatura di ebollizione T_2 il liquido raccolto, ottenendo in tal modo un vapore ancor più ricco ($y_3 > \chi_2$) nel componente più volatile A.
4) Condensiamo di nuovo il vapore, ottenendo un liquido avente la medesima concentrazione in A ($\chi_3 = y_3$) del vapore

Si tenga presente che la regola della leva può essere applicata anche ai diagrammi isobari lenticolari ed in generale a qualsiasi sistema bifasico in equilibrio, ad esempio una lega metallica solida in equilibrio con il suo fuso.

Esempio
Consideriamo una lega Nichel-Rame contenente il 53% in massa di Nichel. Il Nichel puro fonde a 1453 °C, mentre il Rame puro fonde a 1085°C.
A 1300°C si forma un sistema bifasico con il solido in equilibrio con il suo fuso. Nel diagramma lenticolare a destra vediamo che l'isoterma di 1300 °C incontra la **curva di Liquidus** (curva rossa = temperatura di solidificazione del liquido in funzione della % in massa del Nichel nel liquido) in corrispondenza di una concentrazione in massa di Nichel pari al 45%, mentre incontra la **curva di Solidus** (curva blu = temperatura di fusione del solido in funzione della % in massa del Nichel nel solido) in corrispondenza di una concentrazione in massa di Nichel pari al 58%.
In altre parole, quando una lega metallica fonde genera un fuso più ricco nel componente a minor punto di fusione (Rame) e quindi più povero nel componente a maggior punto di fusione (Nichel). Ovviamente il solido residuo in equilibrio con il fuso risulta più ricco nel componente a maggior punto di fusione (Nichel).
La percentuale in massa della fase liquida si ottiene con la **regola della leva**

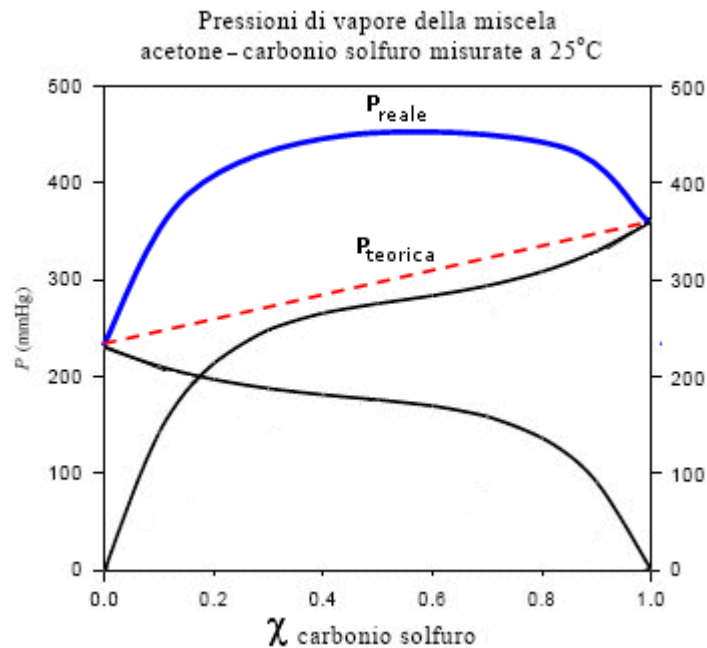
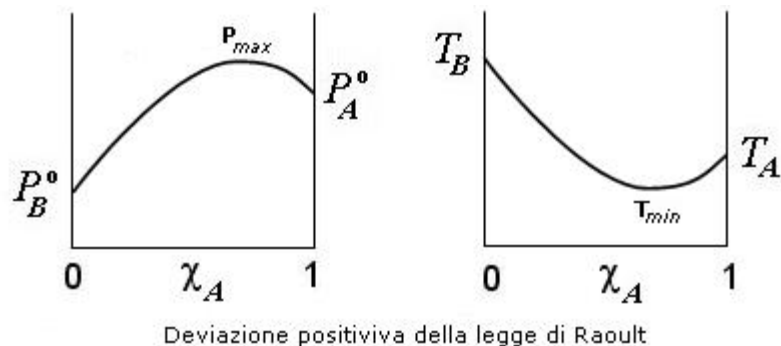
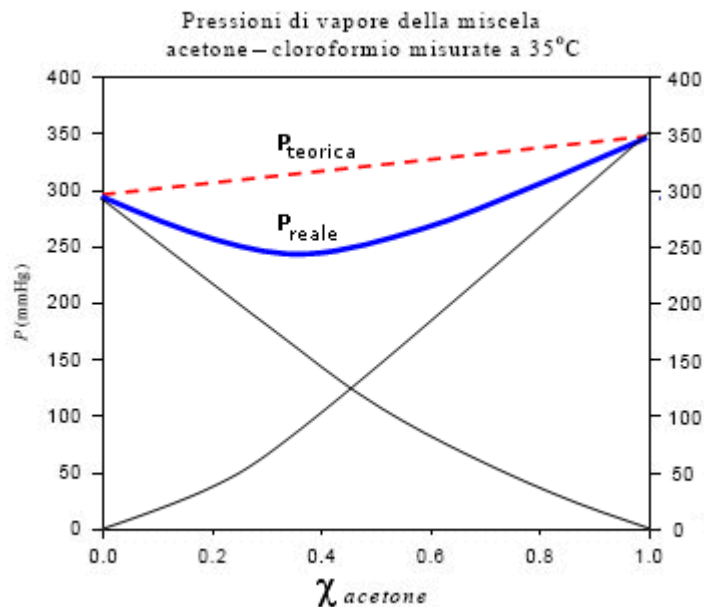
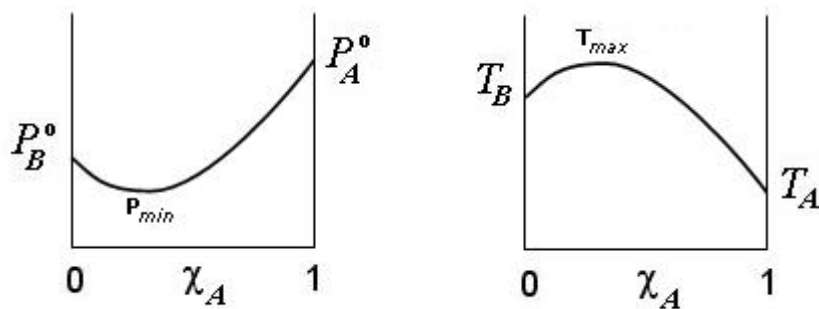
$$\frac{m_{Liq}}{m_{Tot}} = \frac{L}{S+L} = \frac{\%m_{Sol} - \%m_{Tot}}{\%m_{Sol} - \%m_{Liq}} = \frac{0.58 - 0.53}{0.58 - 0.45} = 0.385$$

a 1300 °C il sistema bifasico è dunque costituito dal 38,5% in massa di fuso (più concentrato in rame) e dal 61.5% in massa di solido (più ricco di Nichel)

13.5.3 Soluzioni non ideali: deviazioni dalla legge di Raoult e azeotropi

La maggior parte delle soluzioni non presenta un comportamento ideale e manifesta delle **deviazioni** dalla legge di Raoult.

Si osservano **deviazioni positive**, quando la pressione osservata sperimentalmente è maggiore di quella prevista dal modello di Raoult. A livello microscopico questo comportamento è dovuto ad una interazione di *repulsione* fra le molecole A e B che formano una miscela binaria e/o alla preferita *associazione* di una delle due specie A o B con se stessa, per esempio tramite legami a idrogeno.

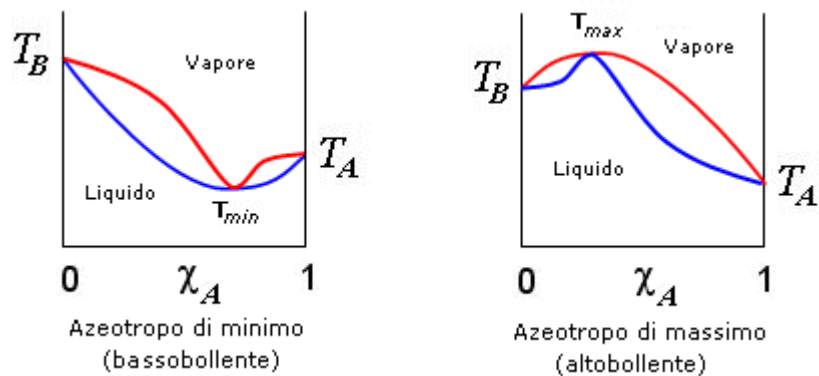
Il sistema n-eptano + etanolo presenta ad esempio deviazioni positive dalla legge di Raoult a causa della

diversa polarità delle due molecole e a causa della autoassociazione dell'etanolo via legame a idrogeno. Analogamente nella miscela acetone-carbonio disolfuro i due componenti hanno diversa polarità e mostrano deviazioni positive come risulta dal diagramma seguente.

Le deviazioni positive dalla legge di Raoult danno dunque luogo a diagrammi di fase con un punto di massimo nella curva della pressione di vapore e quindi con un punto di minimo nei diagramma isobaro nella curva della temperatura di ebollizione.

Si osservano **deviazioni negative**, quando la pressione osservata sperimentalmente è minore di quella prevista dal modello di Raoult. A livello microscopico questo comportamento è dovuto ad una forte interazione di *attrazione* di A verso B, o tramite legami a idrogeno o con formazione di idrati nel caso di soluzioni acquose. Il cloroformio si associa ad esempio con l'acetone per legame a idrogeno e quindi la miscela presenta deviazioni negative dalla legge di Raoult come risulta dal diagramma seguente.

Le deviazioni negative dalla legge di Raoult danno dunque luogo a diagrammi di fase con un punto di minimo nella curva della pressione di vapore e quindi con un punto di massimo nei diagramma isobaro nella curva della temperatura di ebollizione.

Deviazione negativa della legge di Raoult

La miscela avente la composizione corrispondente a tali estremi (punti di massimo o minimo) si chiama **miscela azeotropica** o semplicemente **azeòtropo** (dal greco *azeotropos*, che bolle immutato). Si osserva che per tali miscele la composizione del vapore è identica a quella del liquido. Il diagramma isobaro lenticolare forma infatti due asole con la curva di bolla e quella di rugiada che presentano un punto in comune in corrispondenza dell'azeotropo.

.

Azeotropo di minimo (bassobollente)

Azeotropo di massimo (altobollente)

L'azeotropo è dunque una miscela con punto di ebollizione massimo, o minimo, rispetto a tutte le altre composizioni del sistema ed in corrispondenza della quale la composizione del liquido è uguale alla composizione del vapore. I sistemi con punto di ebollizione minimo sono i più comuni, ed il più noto è la miscela acqua-etanolo.

Azeotropo bassobollente

Le soluzioni di acqua ed etanolo (alcool etilico) presentano un punto azeotropico al 95,57% in peso (frazione molare = 0.894) di etanolo con temperatura di ebollizione di 78,17 °C. Per distillazione è dunque impossibile ottenere etanolo puro. Quando si arriva ad ottenere per distillazione la soluzione azeotropica, i vapori che essa forma sono sempre formati dal 95,57% di etanolo e dal 4,43% di acqua.

100 °C

p = 1 atm

°C

vapore

78,3 °C

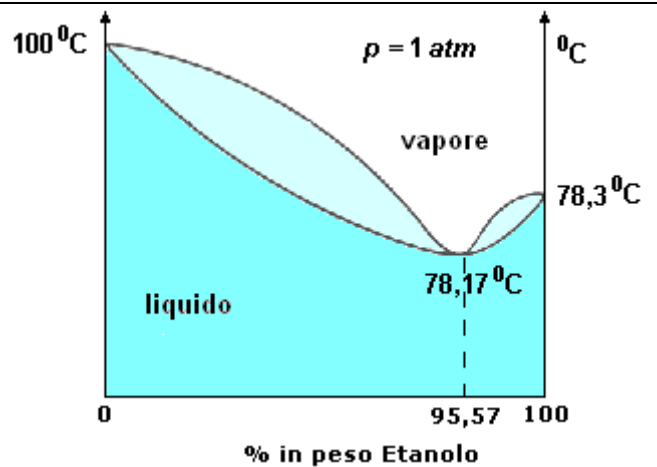
78,17 °C

liquido

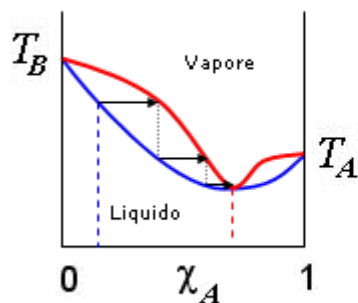
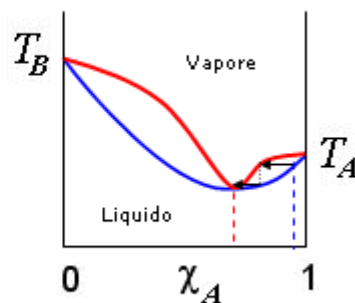
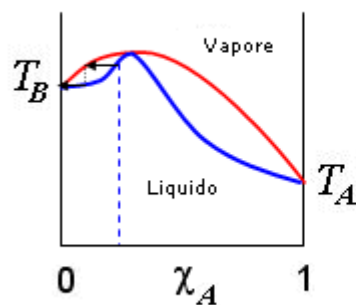
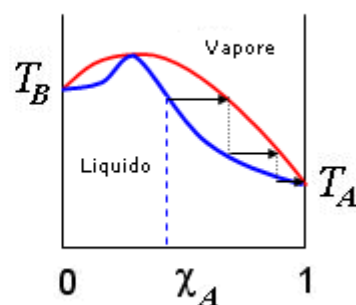
0

95,57

100

% in peso Etanolo

Per distillazione frazionata di tali miscele è possibile ricavare allo stato puro solo il componente presente in eccesso, che rimane come residuo della distillazione, mentre il distillato tende alla miscela azeotropica

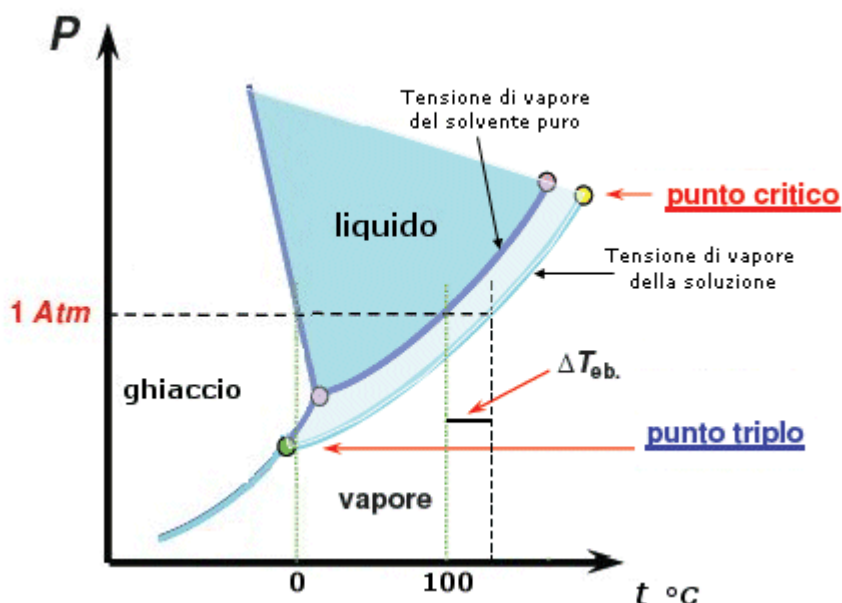
In generale:

Per distillazione di un azeotropo di minimo, il distillato tende alla composizione azeotropica, mentre rimane come residuo della distillazione il componente presente inizialmente in eccesso rispetto alla composizione dell'azeotropo.

Per distillazione di un azeotropo di massimo, la distillazione tende a separare un liquido puro arricchito nel componente che si trova, rispetto alla composizione azeotropica, dalla stessa parte della miscela di partenza

13.6 Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico

Abbiamo visto come la temperatura di ebollizione di un liquido sia la temperatura alla quale la tensione di vapore eguaglia la pressione esterna. Si è inoltre osservato come l'aggiunta di un soluto non volatile abbassi la tensione di vapore di un solvente. Ciò ha dunque come conseguenza che quando una soluzione raggiunge la temperatura di ebollizione del suo solvente, la sua tensione di vapore è inferiore a quella necessaria per produrre l'ebollizione. La temperatura di ebollizione di una soluzione risulta quindi superiore a quella del solvente puro.

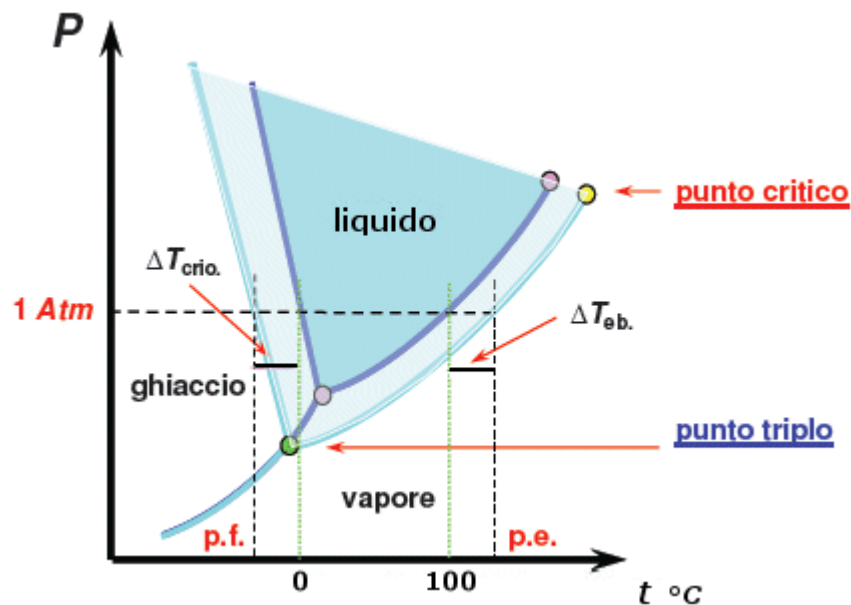
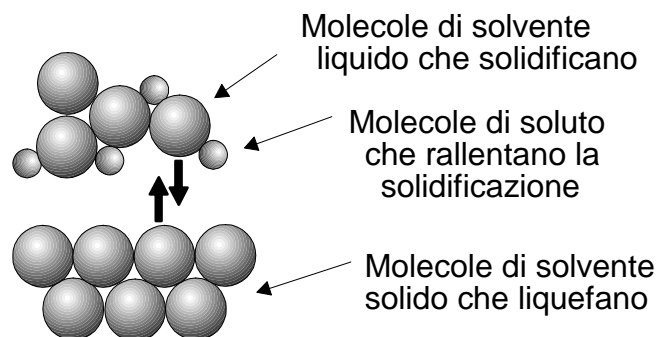
La differenza tra la temperatura di ebollizione della soluzione e quella del solvente puro è detta **innalzamento ebullioscopico** (Δt_{eb}) ed è proporzionale alla concentrazione molale della soluzione

$$\Delta t_{eb} = k_{eb} \cdot m$$

dove k_{eb} è una costante di proporzionalità, detta **costante ebullioscopica**, il cui valore dipende dalla natura chimica del solvente (non del soluto).
E' possibile verificare il fenomeno osservando come, nel diagramma di stato, la linea della tensione di vapore del liquido slitti, nel caso di una soluzione, verso destra ed incontri quindi l'ordinata di pressione 1 atmosfera a temperature superiori.

Un effetto analogo si ha anche sul punto di congelamento (o di solidificazione, o di fusione). La presenza di un soluto poco volatile abbassa infatti il punto di congelamento. La variazione nel punto di congelamento viene detta **abbassamento crioscopico** (Δt_{cr}) e si dimostra come anch'esso sia proporzionale alla molalità della soluzione

$$\Delta t_{cr} = k_{cr} \cdot m$$

dove k_{cr} è una costante di proporzionalità, detta **costante crioscopica**, il cui valore dipende dalla natura chimica del solvente (non del soluto).

Si tenga presente che quando una soluzione congela in realtà è solo il solvente (o comunque il componente a più elevato punto di congelamento) che solidifica, "espellendo" le molecole di soluto dal reticolato solido che si va formando. In tal modo la soluzione liquida che deve ancora congelare diventa via via più concentrata in soluto ed il suo punto di congelamento si abbassa ulteriormente. Ciò spiega come le soluzioni non congelino in realtà ad una temperatura ben definita, ma si solidifichino gradualmente all'interno di un certo intervallo di temperatura.

L'abbassamento crioscopico si spiega se pensiamo che il fenomeno del passaggio di stato solido/liquido avviene quando vi è equilibrio tra la velocità con cui le molecole del liquido passano allo stato solido e quella con cui le molecole del solido passano allo stato liquido. Ma mentre la superficie del liquido a contatto con il solido presenta delle molecole di soluto che rallentano e ostacolano il processo di solidificazione del solvente, il solido presenta una superficie di interfaccia con il liquido costituita solo di molecole di solvente e la velocità con cui passa allo stato liquido non viene influenzata dalla presenza del soluto.

13.7 Proprietà colligative

Si definiscono proprietà colligative di un sistema quelle proprietà il cui valore dipende dal numero delle particelle presenti e non dalla loro natura chimica e fisica. Ad esempio la pressione ed il volume dei gas sono proprietà colligative.

Per quanto riguarda le soluzioni risultano proprietà colligative la *pressione osmotica*, l'*abbassamento relativo della tensione di vapore* nelle soluzioni, l'*innalzamento ebullioscopico* e l'*abbassamento crioscopico*.
Per esemplificare quanto detto prendiamo in considerazione la pressione osmotica.
Abbiamo visto che la pressione osmotica si calcola

$$\pi = MRT$$

La pressione osmotica di una soluzione 0,1 M di un qualsiasi soluto a 20°C dovrebbe dunque essere pari a

$$\pi = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 293 = 2,4 atm$$

ma se misuriamo la pressione osmotica di una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio, NaCl nelle stesse condizioni di temperatura, troviamo un valore doppio, pari a 4,8 atm.

Il fenomeno si spiega facilmente se pensiamo che il cloruro di sodio, come quasi tutti i sali, è un elettrolita forte ($\alpha = 1$) ed è quindi completamente dissociato. In soluzione non si trovano dunque 0,1 moli per litro di molecole di NaCl, ma 0,1 mol/l di ioni Na^+ e 0,1 mol/l di ioni Cl^-, per un totale di 0,2 mol/l di particelle.
Poiché la pressione osmotica è una proprietà colligativa, il suo valore effettivo dipende dal numero di particelle effettivamente presenti, che in questo caso particolare risultano essere esattamente il doppio di quelle teoricamente immesse in soluzione.
In generale dunque per ottenere dei valori attendibili per le proprietà colligative sarà necessario moltiplicare il numero di moli teoriche per un coefficiente che ci dia il numero di particelle effettivamente presenti in soluzione.

Per trovare il numero di particelle effettivamente presenti possiamo procedere in questo modo:
supponiamo di mettere in soluzione n moli di un elettrolita E il quale si dissoci in ν ioni e presenti un grado di dissociazione α.

Allora
n = numero di moli inizialmente presenti
$n\alpha$ = numero di moli che si dissociano
$n - n\alpha$ = numero di moli indissociate
$n\alpha\nu$ = numero di ioni che si formano dalle moli dissociate
$(n - n\alpha) + n\alpha\nu$ = numero di moli indissociate + numero di ioni che si formano = numero totale di particelle
Raccogliendo a fattor comune il numero di moli n inizialmente presenti si ottiene

$$n(1 - \alpha + \alpha\nu)$$

La quantità $(1 - \alpha + \alpha\nu)$ è detta numero ι di van't Hoff e rappresenta per l'appunto il coefficiente per cui è necessario moltiplicare il numero di moli iniziali n per ottenere il numero di particelle effettivamente presenti in soluzione.

Il numero ι di van't Hoff rappresenta quindi il coefficiente per cui è necessario moltiplicare il valore teorico di una proprietà colligativa per ottenere il valore effettivo. Nel caso della pressione osmotica possiamo dunque scrivere

$$\pi_{effettiva} = \pi_{teorica} \cdot \iota = \frac{(n \cdot \iota) \cdot RT}{V}$$

14 Cinetica chimica

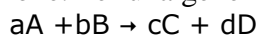
14.1 Velocità di reazione

Viene definita *cinetica chimica* quella branca della chimica che studia la dinamica delle reazioni chimiche ed in particolare la loro velocità.

Presa in considerazione una generica specie chimica A (reagente o prodotto di reazione), la velocità di una reazione si esprime come rapporto tra la variazione nella sua concentrazione Δ[A], nell'intervallo di tempo Δt preso in considerazione (è presente il valore assoluto poiché convenzionalmente la velocità viene espressa mediante valori positivi anche quando le variazioni del specie chimica considerata sono in diminuzione, come nel caso dei reagenti).

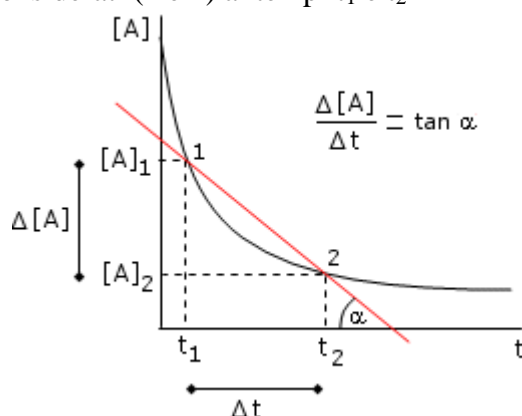
$$v = \left| \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right|$$

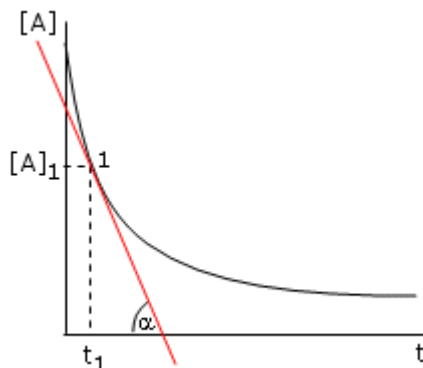
Tuttavia la velocità di una reazione non coincide necessariamente con la velocità di scomparsa dei reagenti e di comparsa dei prodotti di reazione. Per una generica reazione del tipo

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

le velocità con cui reagiscono le singole specie chimiche che partecipano alla reazione è infatti legata alla velocità di rezione v dalla seguente relazione

$$v = -\frac{1}{a}\frac{[\Delta A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{[\Delta B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{[\Delta C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{[\Delta D]}{\Delta t}$$

Ad esempio se la velocità della reazione di sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) è pari a 5 mmol L^{-1} s^{-1} (5 millimoli per litro per secondo), ciò significa che, mediamente reagiscono 5 millesimi di mole di N_2 al secondo per litro di soluzione, mentre la velocità di reazione di H_2 è tripla (- 15 mmol L^{-1} s^{-1}) e quella di formazione di NH_3 è doppia (+10 mmol L^{-1} s^{-1})

Naturalmente in tal modo si calcola la velocità media. E' semplice verificare che, da un punto di vista grafico, tracciando in un diagramma cartesiano l'andamento della concentrazione [A] in funzione del tempo t, la velocità media non è altro che la pendenza della retta che interseca la curva della concentrazione nei due punti considerati (1 e 2) ai tempi t_1 e t_2

La velocità istantanea è diversa e varia in genere con il procedere della reazione. Poiché il suo valore dipende nella maggior parte dei casi dalla concentrazione del reagente, esso presenta i valori più elevati all'inizio, quando la concentrazione è massima, per poi decrescere col procedere della reazione stessa, man mano che la concentrazione della specie chimica diminuisce.

Da un punto di vista grafico è facile vedere che la velocità istantanea nel punto 1 si ottiene facendo tendere a zero l'intervallo di tempo Δt. In questo modo la retta secante diventa una retta tangente nel punto 1 e possiamo in tal modo affermare che la velocità istantanea è graficamente rappresentabile tramite la pendenza della retta tangente alla curva della concentrazione nel punto considerato. (da un punto di vista analitico è la derivata della curva nel punto).

In pratica è sufficiente calcolare la pendenza della retta tangente alla curva nel punto desiderato, pari alla tangente trigonometrica dell'angolo che la retta forma con l'asse delle ascisse.

Nella figura si può osservare come la velocità istantanea al tempo t_2, essendo pari alla pendenza della retta tangente alla curva nel punto, sia inferiore alla velocità istantanea al tempo t_1.
In altre parole la velocità istantanea diminuisce al diminuire della concentrazione della specie chimica

I dati sperimentali suggeriscono che la velocità istantanea sia legata alla concentrazione dei reagenti da una relazione del tipo

$$v = k[A]^n[B]^m$$

nota come **equazione di velocità** o **legge cinetica**, dove A e B sono due reagenti generici, mentre *n* ed *m* sono rispettivamente l'ordine della reazione rispetto al reagente A e l'ordine della reazione rispetto al reagente B.
k è una costante di proporzionalità, detta **costante di velocità specifica** o **costante cinetica**. La costante cinetica rappresenta la velocità che la reazione assume quando le concentrazioni sono unitarie
Si definisce *ordine complessivo della reazione* la somma *n* + *m* degli esponenti a cui sono elevate le concentrazioni dei reagenti.
Generalmente *n* ed *m* coincidono con i coefficienti stechiometrici di A e B. Ciò non è comunque sempre vero. La determinazione dell'ordine di una reazione è infatti, come vedremo, un dato sperimentale.
Le dimensioni della costante cinetica k dipendono dall'ordine complessivo della reazione e dalle unità di misura usate per le concentrazioni e per il tempo.
In generale, se z = n + m è l'ordine complessivo della reazione, le dimensioni di k sono

$$(\text{concentrazione})^{1-z} \times (\text{tempo})^{-1}$$

z = 0 $\quad k \rightarrow \text{conc} \times \text{tempo}^{-1}$
z = 1 $\quad k \rightarrow \text{tempo}^{-1}$
z = 2 $\quad k \rightarrow \text{conc}^{-1} \times \text{tempo}^{-1}$
z = 3 $\quad k \rightarrow \text{conc}^{-2} \times \text{tempo}^{-1}$
……

In questo modo la velocità di reazione v presenta sempre le dimensioni di una *concentrazione/tempo*.

14.2 Ordine, molecolarità e meccanismo di reazione

Una reazione si definisce “**elementare**” quando è costituita da un unico **atto reattivo** in cui le particelle (atomi, molecole, ioni etc) dei reagenti si urtano per trasformarsi nei prodotti di reazione senza generare nessun intermedio chimico.
Il numero di particelle reagenti che collidono in una reazione elementare è detto **molecolarità**.

- Una reazione **unimolecolare** (o *monomolecolare*) è una reazione elementare in cui è coinvolta una sola molecola senza alcun urto. La molecola del reagente si dissocia o isomerizza (si trasforma in un suo isomero). $A \rightarrow P$
- Una reazione **bimolecolare** è una reazione elementare in cui sono coinvolte due molecole che collidono fra loro. $2A \rightarrow P$ oppure $A + B \rightarrow P$. Le reazioni bimolecolari sono di gran lunga le più comuni.
- Raramente si possono avere reazioni elementari **trimolecolari** in cui sono coinvolte tre molecole che collidono fra loro. $3A \rightarrow P$ oppure $2A + B \rightarrow P$ oppure $A + B + C \rightarrow P$
- Reazioni di **molecolarità superiore** non sono note data la bassissima probabilità di un urto contemporaneo tra quattro e più molecole.

La molecolarità di una reazione elementare è quindi definita dalla stechiometria della reazione stessa e coincide con la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti. Nel caso di reazioni elementari l’ordine complessivo di reazione coincide con la molecolarità e la legge cinetica di una reazione elementare può essere scritta direttamente a partire dall'equazione chimica bilanciata. Ne consegue che in una reazione elementare gli ordini di reazione rispetto ai vari componenti coincidono coi coefficienti stechiometrici
.

Reazione elementare	Legge cinetica	Ordine complessivo	Molecolarità
$A \rightarrow P$	$v = k[A]$	1	1
$2A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$	2	2
$A + B \rightarrow P$	$v = k[A]\,[B]$	2	2
$2A + B \rightarrow P$	$v = k[A]^2\,[B]$	3	3
$A + B + C \rightarrow P$	$v = k[A]\,[B]\,[C]$	3	3

Ad esempio la reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ è una reazione elementare bimolecolare e quindi la velocità dipende dal quadrato della concentrazione di HI secondo la seguente legge cinetica, direttamente derivabile dalla stechiometria dell’equazione chimica.

$$v = k[HI]^2$$

La reazione è dunque di secondo ordine e l'ordine coincide con il valore del coefficiente stechiometrico e con la molecolarità della reazione.

La legge cinetica di una reazione elementare è immediatamente prevedibile. Il problema è che non c’è modo di sapere in anticipo se una data reazione sia o meno elementare e quindi non è possibile assegnare ordine e legge cinetica ad una reazione in via puramente teorica. La legge cinetica va dunque individuata sperimentalmente.

La maggior parte delle reazioni chimiche sono infatti costituite da una successione di reazioni elementari (stadi), ciascuno dei quali genera come prodotti degli **intermedi** che vengono utilizzati come reagenti nello stadio successivo e che quindi non compaiono come prodotti finali nella reazione complessiva. L’insieme delle reazioni elementari che costituiscono una reazione definiscono il cosiddetto **meccanismo di reazione**.

Per queste reazioni non ha senso parlare di molecolarità dell'intera reazione, ma di molecolarità di ciascun stadio. Inoltre la legge cinetica, e di conseguenza l'ordine di reazione, non è automaticamente derivabile dalla stechiometria dell'equazione chimica bilanciata.
Come abbiamo detto, la legge cinetica, e quindi l'ordine di reazione, è un dato che va ricavato sperimentalmente studiando la dipendenza della velocità della reazione dalle concentrazioni dei reagenti.
Una volta determinata sperimentalmente la legge cinetica (e l'ordine di reazione) è possibile teorizzare un meccanismo di reazione che sia compatibile con la legge cinetica trovata. Si tenga presente che vi possono essere più meccanismi alternativi, compatibili con la medesima legge cinetica.

Se la reazione avviene in più stadi, la velocità della reazione complessiva (e dunque anche la sua legge cinetica) è condizionata e determinata dalla velocità dello stadio più lento. Tale stadio è definito **Stadio cineticamente determinante** (*Rate Determining Step* – RDS) o **Stadio cineticamente limitante** (*Rate Limiting Step* – RLS)

Ad esempio, nella reazione $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$, si trova sperimentalmente che la velocità dipende dal quadrato della concentrazione di NO_2

$$v = k[NO_2]^2$$

La reazione è dunque di secondo ordine e l'ordine non coincide con il coefficiente stechiometrico di NO_2 e per di più non risulta nemmeno dipendere dalla concentrazione di CO. Evidentemente non può trattarsi di una reazione elementare ed è dunque necessario ipotizzare un meccanismo di reazione a più stadi.. Il meccanismo accettato per tale reazione è il seguente, costituito da due stadi elementari, ciascuno con la sua molecolarità.

primo stadio - $2NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ In cui è necessario lo scontro di due molecole di NO_2 (reazione elementare bimolecolare). Per tale stadio la velocità sarà dunque $v_1 = k_1[NO_2]^2$ Si forma un intermedio chimico (NO_3) che non compare tra i prodotti della reazione complessiva e che deve dunque essere consumato come reagente nello stadio successivo.

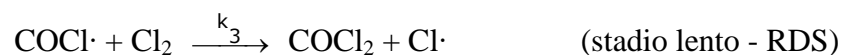
secondo stadio - $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ in cui è necessario lo scontro di una molecola di NO_3 con una di CO (reazione elementare bimolecolare). Per tale stadio la velocità sarà dunque $v_2 = k_2[NO_3] \cdot [CO]$

Poiché la velocità del primo stadio è molto minore della velocità del secondo stadio, la velocità della reazione complessiva coincide in pratica con la velocità del primo stadio (RDS).

Nel caso in cui lo stadio più lento (RDS) non sia il primo, la derivazione teorica della legge cinetica dal meccanismo di reazione proposto è più complessa.

Ad esempio, la reazione di sintesi del fosgene $COCl_2$ in fase gassosa $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ presenta la seguente legge cinetica, sperimentalmente determinata,

$$v = k\,[CO]\,[Cl_2]^{3/2}$$

Per la reazione si accetta il seguente meccanismo in tre stadi, con formazione di radicali (molecole o atomi che possiedono un elettrone spaiato, come ad esempio Cl·)

$$Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2Cl\cdot \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$Cl\cdot + CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} COCl\cdot \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$COCl\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl\cdot \qquad \text{(stadio lento - RDS)}$$

In questo caso la legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v_3 = k_3 [COCl\cdot][Cl_2]$$

non risulta congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata per la reazione complessiva, poiché contiene degli intermedi chimici (il radicale COCl·) che non compaiono ne' tra i reagenti, ne' tra i prodotti della reazione complessiva. Possiamo comunque esprimere le loro concentrazioni in funzione della concentrazione dei reagenti.

Il *primo stadio* è una reazione elementare unimolecolare, caratterizzata da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_1 della reazione diretta

$$v_1 = k_1 [Cl_2]$$

eguaglia la velocità v_{-1} della reazione inversa

$$v_{-1} = k_{-1} [Cl\cdot]^2$$

essendo dunque $v_1 = v_{-1}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di Cl·

$$1) \qquad [Cl\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Cl_2]\right)^{1/2}$$

Il *secondo stadio* è una reazione elementare bimolecolare, caratterizzata da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_2 della reazione diretta

$$V_2 = k_2 [Cl\cdot][CO]$$

eguaglia la velocità v_{-2} della reazione inversa

$$v_{-2} = k_{-2} [COCl\cdot]$$

essendo dunque $v_2 = v_{-2}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di COCl·

$$2) \qquad [COCl\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}}[Cl\cdot][CO]$$

sostituiamo ora nella relazione 2) la concentrazione del radicale Cl· trovata nella 1), ottenendo

$$3) \qquad [COCl\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Cl_2]\right)^{1/2}[CO]$$

Il *terzo stadio* è lo stadio cineticamente determinante (RDS), costituito da una reazione elementare bimolecolare la cui velocità v_3 condiziona la velocità complessiva della reazione ($v_3 \approx v$)

$$4) \qquad v_3 = k_3 [COCl\cdot][Cl_2]$$

sostituiamo ora nella 4) la concentrazione dell'intermedio chimico COCl·, con la il risultato della 3) in cui la concentrazione dell'intermedio è espressa in funzione delle concentrazioni dei reagenti (CO e Cl_2)

$$v_3 = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Cl_2]\right)^{1/2}[CO][Cl_2]$$

ed in definitiva

$$v_3 = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[CO][Cl_2]^{3/2}$$

che risulta ora perfettamente consistente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k, trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante

cinetica $k_3 \frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}$ teoricamente calcolata, espressa in funzione delle costanti cinetiche dei singoli stadi.

14.2.1 Reazioni di primo ordine (cinetica di primo ordine)

Presentano una cinetica di primo ordine quelle reazioni in cui la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un solo reagente, secondo una legge del tipo

$$v = k[A]$$

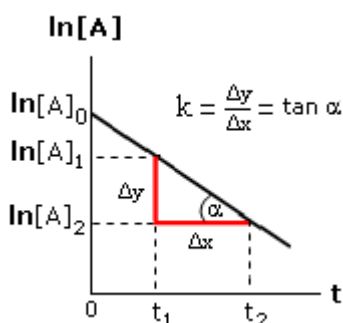
Ciò non significa che nella reazione non possa essere coinvolto più di un reagente, ma solo che la velocità dipende solo da uno dei reagenti presenti.
Nelle reazioni di primo ordine k si esprime in s^{-1} (infatti si ottiene come v/[A])

Più spesso viene utilizzata l'**equazione di velocità integrata** (si ottiene integrando la relazione precedente) che mette in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t

$$\ln \frac{[A]_o}{[A]_t} = k \cdot t$$

dove
$[A]_o$ = concentrazione iniziale di A
$[A]_t$ = concentrazione di A al tempo t
k = costante di velocità specifica
t = tempo di reazione

Si noti che, se la reazione segue una cinetica di primo ordine, riportando in un grafico l'andamento del logaritmo della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza -k

$$\ln[A]_t = \ln[A]_o - k \cdot t$$

La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo le concentrazioni a due tempi diversi. Il rapporto tra la differenza delle ordinate ($\Delta y = \ln[A]_2 - \ln[A]_1$) e la differenza delle ascisse ($\Delta x = t_2 - t_1$) di due punti fornisce infatti la pendenza della retta.

$$k = \frac{\ln[A]_2 - \ln[A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\ln\frac{[A]_2}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

Esempio 1

Sapendo che la reazione $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ segue una cinetica di primo ordine e che la costante di velocità specifica a 65°C vale k = $5{,}2\cdot10^{-3}$ s^{-1}, calcoliamo la concentrazione di N_2O_5 dopo 5 minuti, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di 0,25 mol/L

$$\ln[N_2O_5]_t = \ln[N_2O_5]_o - k\cdot t = \ln 0{,}25 - 5{,}2\cdot10^{-3}\cdot300 = -2{,}946$$

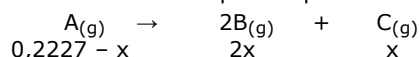
da cui

$$[N_2O_5]_{5\min} = e^{-2{,}946} = 5{,}3\cdot10^{-2}\,mol/L$$

Esempio 2

La reazione in fase gassosa $A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)} + C_{(g)}$ segue una cinetica di primo ordine. In condizioni di volume e temperatura costanti, la pressione totale iniziale del sistema è di 0,2227 atm, mentre dopo 21 minuti la pressione totale è di 0,3744 atm. Calcoliamo la costante di velocità e la pressione totale a 9 minuti.

Al tempo t = 0 la pressione totale è generata solo dal reagente (i prodotti non si sono ancora formati) per cui la pressione di A al tempo t = 0 è pari a 0.2227 atm.
Al tempo t = 21 min hanno reagito x moli di A per dare 2x moli di B ed x moli di C. Le pressioni parziali dei tre gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo tempo t = 21 min le pressioni parziali dei tre gas saranno

$A_{(g)}$	$\rightarrow$	$2B_{(g)}$	+	$C_{(g)}$
0,2227 – x		2x		x

e la pressione totale della miscela al tempo t = 21 min sarà, per la legge di Dalton dell miscele gassose

$$P_t = P_A + P_B + P_C = (0{,}2227 - x) + 2x + x = 0{,}3744 \text{ atm}$$

da cui x = 0.07585 atm
La pressione parziale di A al tempo t= 21 min sarà quindi

$$P_{A(21\ min)} = 0{,}2227 - x = 0{,}2227 - 0{,}07585 = 0{,}14685 \text{ atm}$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del primo ordine per calcolare la costante di velocità specifica

$$\ln\frac{P_{A_0}}{P_{A_t}} = k\cdot t$$

$$\ln\frac{0.2227}{0.14685} = k\cdot 21$$

da cui k = 2 10^{-2} min^{-1}
Calcoliamo ora la pressione parziale di A al tempo t = 9 min

$$\ln\frac{0{,}2227}{P_{A_9}} = 2\cdot10^{-2}\cdot9$$

da cui

$$P_{A_9} = \frac{0{,}2227}{e^{2\cdot10^{-2}\cdot9}} = 0.1860 atm$$

Se ne deduce che dopo 9 minuti la pressione di A è diminuita di 0.2227 – 0.1860 = 0.0367 atm
Ricordando che per ogni x atmosfere di diminuzione della pressione di A, la pressione di B aumenta di 2x atmosfere e quella di C aumenta di x atmosfere, dopo 9 minuti la pressione parziale dei prodotti sarà

$$P_B = 2(0.0367) = 0.0734 \text{ atm}$$

$$P_C = 0.0367 \text{ atm}$$

La pressione totale dopo 9 minuti sarà pertanto

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C = 0.1860 + 0.0734 + 0.0367 = 0.2961 \text{ atm}$$

Esempio 3

Una reazione del primo ordine presenta una velocità iniziale $V_0 = 10^{-2}$ mol L^{-1} ore^{-1}. Dopo 40 minuti la velocità si è ridotta ad un decimo. Calcolare la costante di velocità e la concentrazione iniziale del reagente.

Poiché in una reazione di primo ordine la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente V = k [A], possiamo scrivere

$$V_0 = k\,[A]_0 \qquad e \qquad V_t = k\,[A]_t$$

Dividendo membro a membro si ottiene

$$V_0/ V_t = [A]_0 /[A]_t$$

e poiché la velocità iniziale V_0 è 10 volte maggiore della velocità V_t al tempo t = 40 minuti (4/6 di ora) potremo scrivere

$$V_0/ V_t = [A]_0 /[A]_t = 10$$

Scriviamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di primo ordine

$$\ln \frac{[A]_o}{[A]_t} = k \cdot t$$

e sostituiamo

$$\ln (10) = k\,(4/6)$$

da cui k = 3,45 ore^{-1}

Usiamo ora la costante di velocità specifica per calcolare la concentrazione iniziale

$$V_0 = k\,[A]_0$$

e, sostituendo

$$10^{-2} = 3{,}45\ [A]_0$$

da cui

$$[A]_0 = 10^{-2} / 3{,}45 = 2{,}90\ 10^{-3}\ mol/L$$

* * * * * * * * *

Seguono cinetiche di primo ordine anche i decadimenti radioattivi, per i quali si calcola generalmente il **tempo di dimezzamento**

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_o}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k}\ln 2 = \frac{0{,}693}{k}$$

Come si può osservare, nel caso di cinetiche di primo ordine, il tempo di dimezzamento dipende solo dal valore di k e non dalla concentrazione iniziale. Nel caso dei decadimenti radioattivi k prende il nome di **costante di decadimento radioattivo**. Sapendo ad esempio che la costante di decadimento del carbonio14 è pari a $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ $anni^{-1}$, possiamo facilmente calcolare il suo tempo di dimezzamento

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{1{,}21 \cdot 10^{-4}} = 5728\ \text{anni}$$

14.2.2 Reazioni di secondo ordine (cinetiche di secondo ordine)

Presentano una cinetica di secondo ordine quelle reazioni in cui la velocità è direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni di due reagenti oppure al quadrato della concentrazione di un solo reagente, secondo leggi del tipo

$$v = k[A]^2$$

oppure

$$v = k[A]\cdot[B]$$

Nelle reazioni di secondo ordine k si esprime in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (o $atm \cdot s^{-1}$ se la specie chimica è gassosa)

Più spesso vengono utilizzate le relazioni di velocità integrata (si ottiene integrando una delle precedenti relazioni) che mettono in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t. Esse sono rispettivamente

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

e

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[A]_t [B]_o}{[A]_o [B]_t} = kt$$

dove

$[A]_o$ = concentrazione iniziale di A

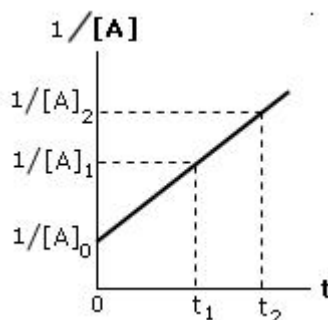
$[A]_t$ = concentrazione di A al tempo t

k = costante di velocità specifica

t = tempo di reazione

A) cinetica di tipo $k[A]^2$

Se la reazione segue una cinetica di secondo ordine del tipo $v = k[A]^2$, riportando in un grafico l'andamento del reciproco della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza k

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + k \cdot t$$

La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo le concentrazioni a due tempi diversi

$$k = \frac{1/[A]_2 - 1/[A]_1}{t_2 - t_1}$$

Il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale. Ponendo infatti $[A]_t = ½ [A]_0$ si ottiene

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_o}$$

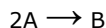
Esempio 1

Sapendo che la reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ segue una cinetica di secondo ordine e che la costante di velocità specifica a 800 K vale $k = 9{,}2 \cdot 10^{-2}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, calcoliamo dopo quanto tempo la concentrazione di HI si è ridotta del 25%, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di $5{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/L

$$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} \right) = \frac{1}{9{,}2 \cdot 10^{-2}} \cdot \left(\frac{1}{5{,}3 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}75} - \frac{1}{5{,}3 \cdot 10^{-2}} \right) = 68{,}4\,s$$

Esempio 2
La dimerizzazione gassosa a 326 °C del butadiene avviene secondo una cinetica del secondo ordine. Sapendo che la pressione iniziale è P_0 = 0.8315 atm e la pressione dopo 33 minuti è P_{33} = 0,6944 atm, calcoliamo la costante di velocità.

Indichiamo con A il butadiene e con B il suo dimero. La reazione è del tipo

$$2A \longrightarrow B$$

Al tempo t = 0 la pressione totale è dovuta solo al butadiene (non si è ancora formato il dimero) e quindi la pressione iniziale P_o del butadiene è pari a $P_{A(0)}$ = 0,831 atm
Al tempo t = 33 min. hanno reagito 2x moli di butadiene per dare x moli di dimero. Le pressioni parziali dei due gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo le pressioni parziali dei due gas saranno

$$P_{A(33)} = (0{,}8315 - 2x) \text{ atm}$$
$$P_{B(33)} = x \text{ atm}$$

e la pressione totale della miscela al tempo t = 33 min sarà

$$P_{t(33)} = P_{A(33)} + P_{B(33)} = (0{,}8315 - 2x) + x = 0{,}6944 \text{ atm}$$

da cui x = 0.1371 atm
La pressione parziale del butadiene al tempo t= 33 min sarà quindi

$$P_{A(33)} = (0{,}831 - 2x) = (0{,}8315 - 2\cdot 0{,}1371) = 0{,}5573 \text{ atm}$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del secondo ordine del tipo 2A = B

$$\frac{1}{P_{A_t}} - \frac{1}{P_{A_0}} = kt$$

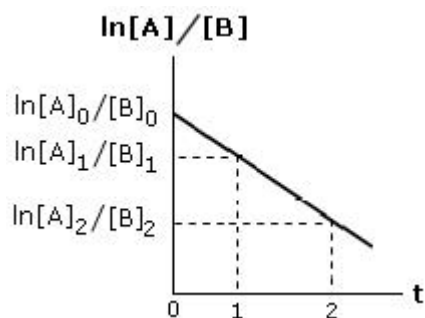
Sostituendo si ottiene

$$\frac{1}{0{,}5573} - \frac{1}{0{,}8315} = k \cdot 33$$

da cui k = 1,79 10^{-2} atm^{-1} min^{-1}

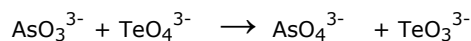
B) cinetica di tipo k[A] [B]

Se la reazione segue una cinetica di secondo ordine del tipo v = k[A][B], riportando in un grafico l'andamento del logaritmo del rapporto delle concentrazioni delle due specie chimiche in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza $k([A]_0 - [B]_0)$

$$\ln\frac{[A]_t}{[B]_t} = \ln\frac{[A]_0}{[B]_0} + k([A]_0 - [B]_0)\cdot t$$

La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo il rapporto delle concentrazioni a due tempi diversi e la differenza di concentrazione al tempo iniziale.

$$k = \frac{\ln\frac{[A]_2}{[B]_2} - \ln\frac{[A]_1}{[B]_1}}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{[A]_1 - [B]_1}$$

Esempio 1
Una soluzione contenente 24.7 mM di arsenito di sodio e 50 mM di tellurato di sodio, tenuta per 4 h a 86° C, viene poi raffreddata rapidamente per bloccare la reazione. Si trova che il 74.2% dell'arsenito si è trasformato in arseniato:

$$AsO_3^{3-} + TeO_4^{3-} \longrightarrow AsO_4^{3-} + TeO_3^{3-}$$

Determiniamo il valore di *k*, assumendo che la reazione sia di primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti.

$[A]_0 = [AsO_3^{3-}]_0 = 24,7$ mM
$[B]_0 = [TeO_4^{3-}]_0 = 50$ mM

Dopo 4 ore il 74,2% di A , pari a 24,7 x 0.742 = 18.3 mM, ha reagito con una eguale quantità di B. La quantità residua dei due reagenti sarà quindi

$$[A]_t = [A]_0 - 18.3 = 24.7 - 18.3 = 6.4 \text{ mM}$$
$$[B]_t = [B]_0 - 18.3 = 50 - 18.3 = 31.7 \text{ mM}$$

Utilizziamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di secondo ordine

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[A]_t [B]_o}{[A]_o [B]_t} = kt$$

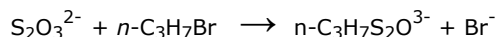
e sostituiamo

$$\frac{1}{24,7 - 50} \cdot \ln \frac{(6,4) \cdot (50)}{(24,7) \cdot (31,7)} = k \cdot 4$$

da cui $k = 8,84 \; 10^{-3}$ L mmol^{-1} h^{-1}

Esempio 2

La reazione di spostamento di Br^- dal bromuro di n-propile mediante lo ione tiosolfato a 37,5 °C

$$S_2O_3^{2-} + n\text{-}C_3H_7Br \longrightarrow n\text{-}C_3H_7S_2O^{3-} + Br^-$$

segue una cinetica del secondo ordine con un'equazione di velocità:

$$v = k[S_2O_3^{2-}][n\text{-}C_3H_7Br]$$

Trattando l'n-propile con tiosolfato in eccesso e determinandone la sua concentrazione residua a tempi diversi sono stati ottenuti i seguenti risultati

t(s)	0	1110	∞
$[S_2O_3^{2-}]$ (mol L^{-1})	0,0966	0,0904	0,0571

Calcoliamo la costante di velocità e la concentrazione del prodotto di reazione al tempo t = 7380 s.

Per semplicità indichiamo con [A] la concentrazione del tiosolfato e con [B] la concentrazione del bromuro di n-propile.
Calcoliamo la concentrazione iniziale $[B]_o$ di n-propile al tempo t = 0 s. Poiché la reazione avviene in presenza di un eccesso di tiosolfato, possiamo assumere che al tempo t = ∞ tutto l'n-propile inizialmente presente abbia reagito, con una quantità di tiosalfato pari alla differenza tra la concentrazione iniziale di tiosolfato $[A]_o$ e la sua concentrazione finale $[A]_\infty$. Si avrà quindi

$$[B]_o = [\text{n-propile}]_o = [A]_o - [A]_\infty = 0.0966 - 0.0571 = 0.0395 \text{ M}$$

Calcoliamo ora la concentrazione $[B]_t$ di n-propile al tempo t = 1110 s. Osserviamo come al tempo t = 1110 s la concentrazione del tiosolfato è diminuita di una quantità pari a

$$\Delta[A] = [A]_o - [A]_t = 0.0966 - 0.0904 = 0.0062 \text{ M}$$

Poiché i due reagenti reagiscono in rapporto di 1 a 1, anche la concentrazione dell'n-propile sarà diminuita della stessa quantità. Per cui al tempo t = 1110 s la sua concentrazione sarà pari a

$$[B]_{1110} = [B]_o - 0.0062 = 0.0395 - 0.0062 = 0.0333 \text{ M}$$

Usiamo la relazione integrata di velocità

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[B]_o [A]_t}{[A]_o [B]_t} = kt$$

e sostituiamo opportunamente le concentrazioni

$$\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \cdot \ln \frac{0.0395 \cdot 0.0904}{0.0966 \cdot 0.0333} = k \cdot 1110$$

da cui $k = 1,65 \; 10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}

Se ora indichiamo con x la quantità di tiosolfato reagente che reagisce in 7380 secondi con altrettante mol/L di n-propile per dare x mol/L di ciascuno dei due prodotti di reazione, le concentrazioni iniziali e le concentrazioni dopo t = 7380 s saranno

$[A]_o = [S_2O_3^{2-}]_o = 0.0966$ M $\qquad$ $[A]_t = [S_2O_3^{2-}]_t = (0.0966 - x)$ M

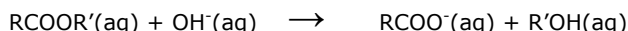
$[B]_o = [\text{n-propile}]_o = 0.0395$ M $\qquad$ $[B]_t = [\text{n-propile}]_t = (0.0395 - x)$ M

Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \cdot \ln \frac{0.0395 \cdot (0.0966 - x)}{0.0966 \cdot (0.0395 - x)} = 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 7380$$

da cui x = 0.0245 mol L^{-1}

Esempio 3
La costante cinetica della seguente reazione di idrolisi di un estere RCOOR':

$$RCOOR'(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow RCOO^-(aq) + R'OH(aq)$$

risulta essere 0.2 L $mol^{-1}s^{-1}$. Calcoliamo la concentrazione dell'estere dopo 15 secondi dall'aggiunta della base, sapendo che le concentrazioni iniziali della base e dell'estere sono rispettivamente 0.10 M e 0.20 M

La reazione segue una cinetica di secondo ordine (ce lo conferma l'unità di misura della costante di velocità specifica L mol^{-1} s^{-1}). Per risolvere il problema si usa pertanto la relazione

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[B]_o [A]_t}{[A]_o [B]_t} = kt$$

Per semplicità indichiamo con [A] la concentrazione dell'estere e con [B] la concentrazione della base (ione OH^-). Se ora indichiamo con x la quantità di estere che reagisce in 15 secondi con altrettante mol/L di base, le concentrazioni dopo 15 secondi saranno

$[A]_{15} = [RCOOR']_t$ = 0.2 - x M
$[B]_{15} = [OH^-]_t$ = 0.1 - x M

Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.2 - 0.1} \cdot \ln \frac{0.1(0.2 - x)}{0.2(0.1 - x)} = 02 \cdot 15$$

Da cui x = 0,041 mol/L
Le concentrazioni dopo 15 secondi saranno pertanto

$[A]_{15} = [RCOOR']_t$ = 0.2 - x = 0.2 – 0.041 = 0.159 M
$[B]_{15} = [OH^-]_t$ = 0.1 - x = 0.1 – 0.041 = 0.059 M

14.2.3 Reazioni di ordine zero (cinetiche di ordine zero)

Presentano una cinetica di ordine zero quelle reazioni in cui la velocità è indipendente della concentrazione, secondo una legge del tipo

$$\mathrm{v} = \mathrm{k}[\mathrm{A}]^{\mathrm{o}} = \mathrm{k}$$

L'equazione di velocità integrata (ottienuta integrando la relazione precedente) che mette in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t, ha la seguente forma

$$[A]_t = [A]_o - kt$$

Si noti che, se la reazione segue una cinetica di ordine zero, riportando in un grafico l'andamento della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza -k

Il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale. Ponendo infatti $[A]_t = ½ [A]_0$ si ottiene

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2 \cdot k}$$

Un esempio di reazione di ordine zero è dato dalla decomposizione dell'ammoniaca su di un filo di platino riscaldato $2NH_3 \xrightarrow{Pt} N_2 + 3H_2$. La velocità di decomposizione dell'ammoniaca rimane costante per tutto il processo.

Esempio

La reazione di decomposizione dell'acido iodidrico HI in iodio I_2 ed idrogeno H_2 su di una superficie d'oro è una reazione di ordine zero rispetto ad HI. Sapendo che la costante cinetica vale 0.050 M s^{-1} e che la concentrazione iniziale è $[HI]_o$ = 0.500 M, calcoliamo la concentrazione di HI dopo 5 secondi

Usiamo l'equazione integrata di velocità

$$[HI]_t = [HI]_0 - kt = 0.500 - 0.050 \times 5 = 0.250 \text{ M}$$

14.3 Determinazione dell'ordine di reazione

La determinazione sperimentale degli ordini di reazione segue sostanzialmente quattro tecniche.

14.3.1 Metodo dell'isolamento

Questo metodo, introdotto da Ostwald, usa un grande eccesso della concentrazione dei reagenti tranne uno. Per semplicità consideriamo due reagenti A e B per i quali dovrà valere la legge di velocità

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

Se [B] >> [A] si può ritenere che la concentrazione di B non vari considerevolmente nel tempo e quindi si può concludere che la velocità di reazione sia funzione soltanto della concentrazione di A, scrivendo che

$$v = k\,[\text{A}]^m[\text{B}]^n_{\text{cost}} = k_{\text{app}}\,[\text{A}]^m$$

La quantità $k_{\text{app}} = k\,[\text{B}]^n_{\text{cost}}$ è la costante di velocità apparente della reazione. Da questa relazione si determina l'ordine *m* misurando la velocità di reazione a due concentrazioni di A:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left\{\frac{[\text{A}]_1}{[\text{A}]_2}\right\}^m$$

da cui passando ai logaritmi

$$m = \frac{\ln v_1 / v_2}{\ln\ [\text{A}]_1 / [\text{A}]_2}$$

Esempio

A 518 °C la velocità di decomposizione di un campione di acetaldeide gassosa, inizialmente alla pressione di 363 Torr, è risultata pari a 1,07 Torr s^{-1} (quando aveva reagito il 5.0%) e 0.76 Torr s^{-1} (quando aveva reagito il 20.0%). Stabilire l'ordine e il tempo di emivita della reazione. Determinare infine dopo quanto tempo l'acetaldeide gassosa sarà stata decomposta al 98%

Esprimiamo la concentrazione dell'acetaldeide al tempo t_1 come pressione parziale. Per la legge di Dalton delle pressioni parziali essa è pari alla pressione totale per la frazione molare. Se dunque inizialmente la gliceraldeide aveva una pressione di 363 Torr, al tempo t_1, quando la sua frazione molare è pari a 0.95 (essendo diminuita del 5%), la sua pressione parziale sarà

$$P_1 = 363 \times 0,95 = 344,85 \text{ Torr}$$

Mentre al tempo t_2. quando la sua frazione molare è pari a 0.80 (essendo diminuita del 20%), la sua pressione parziale sarà

$$P_1 = 363 \times 0,80 = 290,4 \text{ Torr}$$

Andando a sostituire tali concentrazioni e le relative velocità nella formula, otteniamo

$$m = \frac{\ln(v_1 / v_2)}{\ln(p_1 / p_2)} = \frac{\ln(1,07 / 0,76)}{\ln(344,85 / 290,4)} = 2$$

Dunque la cinetica è di secondo ordine, del tipo

$$v = k\,[A]^2$$

Calcoliamo ora la costante di velocità specifica k. Dalla relazione precedente si ha

$$k = \frac{v}{[A]^2}$$

sostituendo i valori calcolati al tempo t_1 (ma possiamo usare anche quelli calcolati al tempo t_2), otteniamo

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{1,07}{(344,85)^2} = 9 \cdot 10^{-6}\ Torr^{-1} \cdot s^{-1}$$

Usiamo ora la relazione di velocità integrata per una cinetica di secondo ordine.

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + k \cdot t$$

per calcolare il tempo di emivita poniamo la concentrazione al tempo t pari a metà della concentrazione iniziale

$$[A]_t = [A]_0/2$$

La relazione integrata diventa

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t_{1/2}$$

esplicitiamo il tempo e sostituiamo

$$t_{1/2} = \frac{\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{2}{363} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 306{,}09 s = 5{,}1 \min$$

Infine calcoliamo il tempo t in corrispondenza del quale la concentrazione è diminuita del 98%. La concentrazione dell'acetaldeide (sempre espressa come pressione parziale) sarà il 2% della sua pressione iniziale e quindi pari a 363 x 0,02 = 72,6 Torr. Sostituendo opportunamente i valori nella relazione di velocità integrata

$$t_{98\%} = \frac{\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{1}{7{,}26} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 14998{,}5 s = 250 \min$$

14.3.2 Metodo delle velocità iniziali

Si determina la velocità all'inizio della reazione dalla misura della variazione di concentrazione in un breve intervallo di tempo, $v_{\text{iniz}} = -\Delta A / \Delta t$. Dato che la concentrazione in questo piccolo intervallo di tempo varia di poco si può considerare approssimativamente uguale a quella iniziale e dunque la legge di velocità si scrive così

$$v_{\text{iniz}} = k[\text{A}]_0^m[\text{B}]_0^n$$

Ripetendo l'esperimento con una diversa concentrazione iniziale $[\text{A}]_{0'}$ mantenendo invariata la concentrazione iniziale di B si ha

$$v'_{\text{iniz}} = k[\text{A}]_{0'}^m[\text{B}]_0^n$$

Dal rapporto tra le due misure si ottiene

$$\frac{v}{v'} = \left\{\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_{0'}}\right\}^m$$

da cui si determina l'ordine di reazione di A:

$$m = \frac{\ln v / v'}{\ln[\text{A}]_0 / [\text{A}]_{0'}}$$

Lo stesso procedimento si ripete per determinare l'ordine *n* di B.

Esempio 1

Per la reazione in fase gassosa fra ossido di azoto NO e idrogeno H_2 si hanno le seguenti misure, della velocità iniziale di reazione con concentrazioni (pressioni parziali) diverse di NO e la medesima concentrazione (pressione parziale) di H_2.

NO	p_{iniz}	$v_{\text{iniz}} = -\Delta p/\Delta t$
	359 torr	1.50 torr/s
	148 torr	0.25 torr/s

L'ordine di reazione m rispetto a NO sarà

$$m_{NO} = \frac{\ln v/v'}{\ln[NO]_0/[NO]_{0'}} = \frac{\ln(1.5/0.25)}{\ln(359/148)} = 2$$

Mantenendo invece costante la concentrazione iniziale di NO ed eseguendo la misura della velocità con concentrazioni (pressioni parziali) diverse di H_2 si ottengono le seguenti misure

H_2	p_{iniz}	v iniz = $-\Delta p/\Delta t$
	289 torr	1.60 torr/s
	147 torr	0.79 torr/s

L'ordine di reazione n rispetto ad H_2 sarà

$$n_{H_2} = \frac{\ln v/v'}{\ln[H_2]_0/[H_2]_{0'}} = \frac{\ln(1.6/0.79)}{\ln(289/147)} = 1$$

Esempio 2

La velocità della reazione $2NO_{(g)} + O2(g) \rightarrow 2NO_{2(g)}$ è stata misurata a 25°C a varie concentrazioni iniziali di NO e O_2. Sono stati ottenuti i seguenti risultati riguardanti la velocità iniziale

N. Esperimento	Concentrazione iniziale (mol dm^{-3})		Velocità iniziale (mol dm^{-3} s^{-1})
	NO	O_2	
1	0,020	0,010	0,028
2	0,020	0,020	0,057
3	0,020	0,040	0,114
4	0,040	0,020	0,227
5	0,010	0,020	0,014

Trovare l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e la costante di velocità specifica

Per calcolare l'ordine della rezione rispetto ad NO dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di NO diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di O_2 rimane costante. I valori delle righe 2 e 4 fanno al caso nostro.
Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0/v_0')}{\ln([A_o]/[A_o'])} = \frac{\ln(0{,}057/0{,}227)}{\ln(0{,}020/0{,}040)} = 2$$

Per calcolare l'ordine della rezione rispetto ad O_2 dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di O_2 diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di NO rimane costante. I valori delle righe 1 e 3 fanno al caso nostro.
Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0/v_0')}{\ln([A_o]/[A_o'])} = \frac{\ln(0{,}028/0{,}114)}{\ln(0{,}010/0{,}040)} = 1$$

La velocità di reazione è dunque

$$v = k\,[NO]^2[O_2]$$

La costante di velocità specifica si può calcolare esplicitandola dalla reazione precedente e sostituendo opportunamente i valori di concentrazione e velocità scelti da una riga qualsiasi della tabella dei dati forniti dal problema

$$k = \frac{v}{[NO]^2[O_2]} = \frac{0.028}{0.02^2 \cdot 0{,}01} = 7{,}0 \cdot 10^3\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

14.3.3 Metodo dei tempi di dimezzamento.

Necessita della conoscenza di due valori diversi della concentrazione iniziale e dei relativi tempi di dimezzamento

Questo metodo è applicabile solo nel caso in cui l'espressione della velocità sia del tipo $v = k[A]^m$ con m > 1

Per m = 1 (cinetiche di primo ordine) abbiamo infatti visto che l'espressione della velocità integrata è

$$\ln \frac{[A_o]}{[A_t]} = k \cdot t$$

ed il tempo di dimezzamento risulta indipendente dalla concentrazione iniziale $t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$

Se invece m > 1 l'espressione integrata della velocità diviene

$$\frac{1}{m-1}\left(\frac{1}{[A_t]^{m-1}} - \frac{1}{[A_o]^{m-1}}\right) = k \cdot t$$

da cui, al tempo di dimezzamento, per $[A_t] = [A_0]/2$

$$\frac{1}{m-1}\left(\frac{2^{m-1}}{[A_0]^{m-1}} - \frac{1}{[A_0]^{m-1}}\right) = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2^{m-1}}{m-1}\left(\frac{1}{[A_0]^{m-1}}\right) = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2^{m-1}}{m-1}[A_0]^{1-m} = k \cdot t_{1/2}$$

Scrivendo quest'ultima relazione per due diverse concentrazioni iniziali $[A_0]$ e $[A_0']$ con i relativi tempi di dimezzamento e dividendo membro a membro, si ottiene

$$\frac{[A_0]^{1-m}}{[A_0']^{1-m}} = \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}$$

e passando infine ai logaritmi

$$(1-m) \cdot \ln \frac{[A_0]}{[A_0']} = \ln \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}$$

$$m = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{[A_0]}{[A_0']}\right)}$$

Una espressione analoga può essere scritta per tempi di frazionamento generici t_y in cui y è la frazione reagita al tempo t_y, che è il tempo necessario per fare passare la concentrazione del reagente da $[A_0]$ ad $[A_0]$ (1 - y).

Esempio

Le cinetiche di decomposizione di un farmaco in soluzione acquosa sono state studiate impiegando una serie di soluzioni con concentrazioni iniziati C_0 diverse. Per ciascuna soluzione è stata determinata l'emivita di decomposizione del farmaco e sono stati ottenuti i risultati seguenti

C_0 (mol L^{-1})	4,625	1,698	0,724	0,288
$t_{½}$ (min)	87,17	240,1	563,0	1414,4

Determinare l'ordine di reazione e calcolare la costante di velocità

Consideriamo i valori delle prime due colonne e calcoliamo l'ordine di reazione

$$m = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{[A_0]}{[A_0']}\right)} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{87,17}{240,1}\right)}{\ln\left(\frac{4,625}{1,698}\right)} = 1 - \frac{-1,0132}{1,0020} \approx 2$$

Usiamo ora la relazione integrata della velocità per le reazioni di secondo ordine per calcolare la costante di velocità

$$\frac{1}{[A_t]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t$$

Usiamo come concentrazione iniziale una delle concentrazioni riportate in tabella (ad esempio quella della prima colonna) e come concentrazione al tempo t la relativa concentrazione al tempo di dimezzamento che sarà ovviamente $[A_t] = [A_0]/2 = (4,625)/2 = 2,3125$ mol L^{-1}

$$k = \left(\frac{1}{[A_t]} - \frac{1}{[A_0]}\right) \Big/ t = \left(\frac{1}{2,3125} - \frac{1}{4,625}\right) \Big/ 87,17 = 2,48 \cdot 10^{-3} \; L \cdot mol^{-1} \cdot \min^{-1}$$

14.3.4 Uso dell'equazione cinetica integrata

Se si possiedono una serie di misure di concentrazione C a tempi diversi è possibili riportarli in un diagramma come ln(C) in funzione del tempo e come 1/C in funzione del tempo. Quello dei due grafici che si presenta come una retta permette di discriminare il tipo di cinetica e la pendenza della retta ci fornisce il valore della costante cinetica k.

Ovviamente la semplice osservazione dei grafici ci fornisce una risposta di tipo qualitativo e non sempre è possibile distinguere "ad occhio" quale dei due insiemi di punti si allinea meglio su di una retta.

Un approccio più rigoroso e quantitativo prevede il calcolo del **coefficiente di determinazione R^2** per i due insiemi di dati. Il coefficiente di determinazione (il quadrato del *coefficiente di correlazione lineare* R) può infatti essere utilizzato come una misura della bontà dell'adattamento dei dati ad una retta (regressione lineare). In altre parole ci dice quale dei due gruppi di dati viene più efficacemente rappresentato da una retta.

R^2 può assumere valori compresi tra 0 ed 1. Più il valore di R^2 si avvicina all'unità e maggiore è l'allineamento dell'insieme di punti analizzato su di una retta.

$$R^2 = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^2}{\left[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2\right]}$$

dove

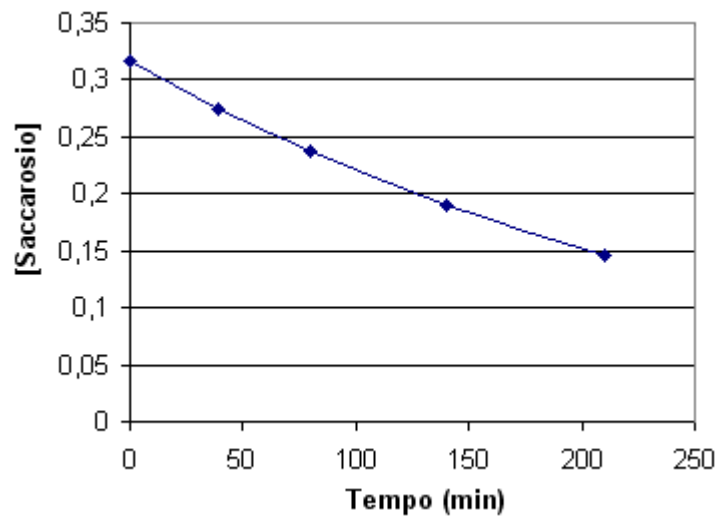
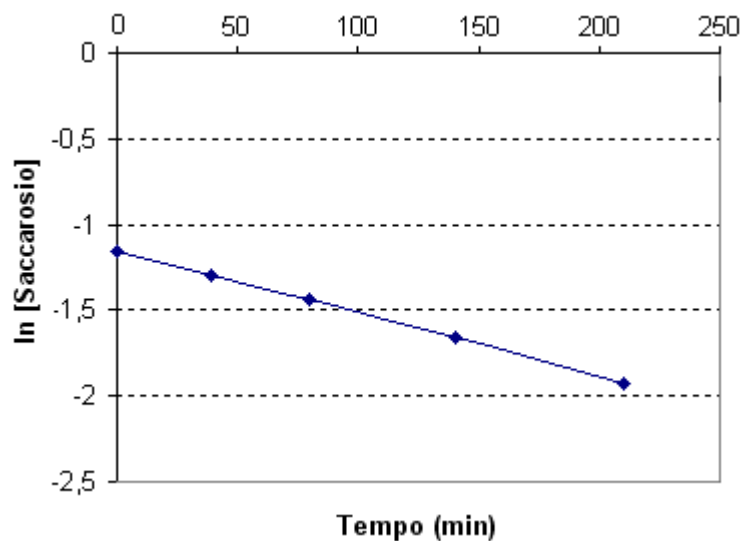
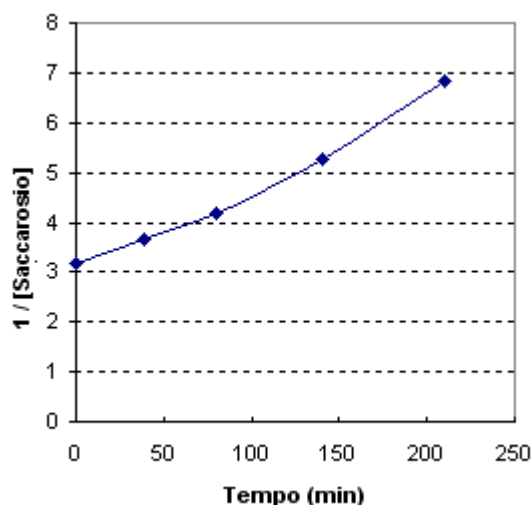
x = variabile indipendente (nel nostro caso il tempo t)
y = variabile dipendente (nel nostro caso ln C o 1/C)
N = numero di dati sperimentali
Σx = Sommatoria di tutti i valori di x
Σy = Sommatoria di tutti i valori di y
Σxy = Sommatoria di tutti i valori dei prodotti xy
Σx^2 = Sommatoria di tutti i valori di x^2
Σy^2 = Sommatoria di tutti i valori di y^2
$(\Sigma x)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di x
$(\Sigma y)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di y

Una volta determinato l'insieme di dati che meglio si allinea su di una retta è possibile calcolarne in modo rigoroso la pendenza, e quindi il valore della costante cinetica k, applicando il **metodo dei minimi quadrati.**

$$pendenza = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

Esempio
Il saccarosio, in una soluzione acida diluita si idrolizza per dare glucosio e fruttosio.
I dati sperimentali della velocità della reazione sono raccolti nella seguente tabella:

t (min)	C = [Saccarosio] mol/L	Ln C	1/C
0	0,316	-1,152	3,16
39	0,274	-1,294	3,65
80	0,238	-1,435	4,20
140	0,190	-1,661	5,26
210	0,146	-1,924	6,85

Se ora riportiamo in un grafico la concentrazione in funzione del tempo otteniamo

Se riportiamo in un grafico il logaritmo della concentrazione in funzione del tempo otteniamo

Riportando infine in un grafico il reciproco della concentrazione in funzione del tempo, si ottiene invece

Nel secondo grafico (logaritmo della concentrazione contro tempo) i punti presentano un andamento lineare (si allineano lungo una retta) e dunque l'idrolisi del saccarosio presenta una cinetica del 1° ordine v = k [Saccarosio]

Proviamo ora ad analizzare i dati in modo quantitativo, calcolando il coefficiente di determinazione per ciascuno di essi

x	t (min)	0	39	80	140	210	Σx = 469
y	Conc.	0,316	0,274	0,238	0,190	0,146	Σy = 1,164
xy		0	10,686	19,04	26,6	30,66	Σxy = 86,986
x^2		0	1521	6400	19600	44100	Σx^2 = 71621
y^2		0,099856	0,075076	0,056644	0,0361	0,021316	Σy^2 = 0,288992

$$R^2 = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^2}{\left[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2\right]} = \frac{\left[5 \cdot 86,986 - 469 \cdot 1,164\right]^2}{\left[5 \cdot 71621 - (469)^2\right] \cdot \left[5 \cdot 0,288992 - (1,164)^2\right]} = 0,99004$$

	t (min)	0	39	80	140	210	Σx = 469
y	Ln C	-1,1520131	-1,2946272	-1,4354846	-1,6607312	-1,9241487	Σy = -7,46700048
xy		0	-50,490461	-114,83877	-232,50237	-404,07123	Σxy = -801,90283
x^2		0	1521	6400	19600	44100	Σx^2 = 71621
y^2		1,32713410	1,67605952	2,06061605	2,75802814	3,70234805	Σy^2 = 11,52418586

$$R^2 = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^2}{\left[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2\right]} = \frac{\left[5 \cdot (-801,90283) - 469 \cdot (-7,4670048)\right]^2}{\left[5 \cdot 71621 - (469)^2\right] \cdot \left[5 \cdot 11,52418586 - (-7,4670048)^2\right]} = 0,99976$$

x	t (min)	0	39	80	140	210	Σx = 469
y	1/C	3,1645569	3,6496350	4,2016806	5,2631578	6,8493150	Σy = 23,12834563
x		0	142,33576	336,13445	736,84210	1438,3561	Σxy = 2653,66849
x^2		0	1521	6400	19600	44100	Σx^2 = 71621
y^2		10,014420	13,319835	17,654120	27,700831	46,913116	Σy^2 = 115,602325

$$R^2 = \frac{\left[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)\right]^2}{\left[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\right] \cdot \left[N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2\right]} = \frac{\left[5 \cdot (2653,66849) - 469 \cdot (23,12834563)\right]^2}{\left[5 \cdot 71621 - (469)^2\right] \cdot \left[5 \cdot 115,602325 - (23,12834563)^2\right]} = 0,98474$$

L'analisi quantitativa conferma quanto già evidenziato dall'analisi grafica: il secondo gruppo di dati (ln(C) in funzione del tempo) presenta infatti un coefficiente di determinazione più elevato e dunque la reazione è di primo ordine.

Usando ora i medesimi dati possiamo stimare la costante cinetica k della reazione applicando il metodo dei minimi quadrati che ci permette di calcolare la pendenza della retta $\ln(C) = \ln(C_0) - kt$

$$pendenza = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{5 \cdot (-801,90283) - 469 \cdot (-7,4670048)}{5 \cdot 71621 - (469)^2} = -3,674 \cdot 10^{-3}$$

la costante cinetica vale quindi k = 3,674 10^{-3} min^{-1}

Per una stima più rapida, ma approssimata della costante cinetica è possibile calcolare la pendenza della retta che unisce il punto iniziale (t = 0; C = 0,316) al punto finale (t = 210 ; C = 0,146)

$$k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{C_o}{C_t} = \frac{1}{210} \cdot \ln \frac{0,316}{0,146} = 3,677 \cdot 10^{-3}$$

Suggerimento
Il calcolo del coefficiente di determinazione R^2, della pendenza e dell'intercetta possono essere effettuati usando le opportune funzioni di **Excel**. Nell'immagine successiva, i valori della y sono stati riportati nelle celle A2:A6 ed i valori della x nelle celle B2:B4.

D2 =CORRELAZIONE(A2:A6;B2:B6)^2

	A	B	C	D	E	F
1	y	x		R^2	Pendenza	Intercetta
2	-1,1520131	0		0,9997599	-0,00367362	-1,1488152
3	-1,2946272	39				
4	-1,4354846	80				
5	-1,6607312	140				
6	-1,9241487	210				

Nella cella D2 si è calcolato il coefficiente di determinazione, usando la funzione **CORRELAZIONE(Matrice1;Matrice2)** elevata al quadrato (^2). La funzione fornisce infatti il coefficiente di correlazione R. Per il calcolo è necessario sostituire a Matrice1 l'intervallo di celle corrispondenti ai valori della y ed a matrice2 l'intervallo di celle corrispondenti ai valori della x. Nella cella D2 è dunque contenuta la seguente istruzione

=CORRELAZIONE(A2:A6;B2.B6)^2

Nella cella E2 si è calcolato la Pendenza della retta usando la funzione **PENDENZA(y_nota;x_nota)**. Nella cella E2 è dunque contenuta la seguente istruzione

=PENDENZA(A2:A6;B2.B6)

Nella cella F2 si è calcolato l'intercetta della retta con l'asse delle ordinate usando la funzione **INTERCETTA(y_nota;x_nota)**. Nella cella F2 è dunque contenuta la seguente istruzione

=INTERCETTA(A2:A6;B2.B6)

14.4 Costante di velocità specifica ed equazione di Arrhenius

Nel 1889 il chimico svedese Svante Arrhenius propose la seguente relazione empirica per calcolare il valore della costante cinetica k di una reazione che decorra in un unico stadio (**reazione elementare**)

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_{att}}{RT}$$

ed in forma esponenziale

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

dove

A è una costante che dipende dalla natura dei reagenti
e = 2,718 è la base dei logaritmi naturali o neperiani
E_{att} è l'energia di attivazione della reazione
R è la costante universale dei gas
T è la temperatura assoluta

La relazione di Arrhenius afferma che la costante cinetica k si ottiene come prodotto di due fattori:

- il **fattore esponenziale** $e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$, fortemente dipendente dalla **temperatura assoluta T** e da una componente energetica **E_{att}**, detta **Energia di attivazione**, caratteristica di ogni reazione. Il fattore esponenziale è un numero puro.

- il **fattore pre-esponenziale A**, anch'esso caratteristico per ogni reazione, rappresenta il valore più elevato che la costante cinetica può assumere. Si osservi infatti come, per T che tende ad infinito, il fattore esponenziale tenda ad 1 e quindi k = A. Per questo motivo il fattore pre-esponenziale A viene anche definito *costante cinetica a temperatura infinita*. Il fattore pre-esponenziale ha le medesime dimensioni (e dunque anche la medesima unità di misura) della costante cinetica. Nella formulazione originaria di Arrhenius A risulta indipendente da T. Nelle formulazioni successive (teoria degli urti e teoria dello Stato di Transizione) il fattore pre-esponenziale evidenzia una debole dipendenza dalla temperatura T.

Il fatto che nel fattore esponenziale la temperatura T e l'energia di attivazione E_{att} siano presenti ad esponente ci suggerisce come piccole variazioni nel loro valore possano generare forti variazioni di k e quindi della velocità della reazione.
La velocità di una reazione risulta dunque essere estremamente sensibile alle variazioni sia di T che di E_{att}.

In particolare, a parità di altre condizioni, una reazione che presenta un'energia di attivazione molto elevata risulta essere estremamente lenta. In alcuni casi essa può essere talmente lenta da risultare impercettibile. Naturalmente un modo per accelerare una reazione è quello di aumentare la temperatura. A parità di altre condizioni un aumento di temperatura accelera infatti una reazione.

Si tenga comunque presente che l'aumento della velocità di reazione al crescere della temperatura è tanto più evidente:
- quanto maggiore è l'energia di attivazione (le reazioni caratterizzate da un'elevata energia di attivazione risultano più sensibili alle variazioni di temperatura)
- quanto minore è la temperatura (a bassa temperatura le razioni sono più sensibili alle variazioni di temperatura)..

In altre parole, un aumento di Temperatura ha un effetto maggior sulla velocità di reazione ad elevata Energia di Attivazione e a bassa Temperatura

Esempio
Calcoliamo l'aumento di velocità generato da un aumento di temperatura di 10°C a basse temperature (T = 300K) e ad alte temperature (T = 1000 K), per una reazione con E_{att} = 50 *kJ/mol*,
Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° a bassa temperatura da 300K a 310K

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_2}}{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_1}} = e^{-\frac{E_{Att}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = 2,7183^{-\frac{50.000}{8,3145}\cdot\left(\frac{1}{310}-\frac{1}{300}\right)} = 1,91$$

Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° ad alta temperatura da 1000K a 1010K

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{Att}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = 2,7183^{-\frac{50.000}{8,3145}\cdot\left(\frac{1}{1010}-\frac{1}{1000}\right)} = 1,06$$

Mentre a basse temperature un aumento di 10°C produce quasi un raddoppio della velocità (1,91), ad alte temperature lo stesso aumento di temperatura produce un aumento di velocità del 6% (1,06)

Esempio
Calcoliamo l'aumento di velocità generato da un aumento di temperatura di 10°C ad alte temperature (T = 1000K), per una reazione con E_{att} = 50 *kJ/mol* e per una reazione con energia di attivazione elevata pari a E_{att} = 600 *kJ/mol*
Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° da 1000K a 1010K per la reazione con bassa E_{att} = 50 *kJ/mol*

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{Att}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = 2,7183^{-\frac{50.000}{8,3145}\cdot\left(\frac{1}{1010}-\frac{1}{1000}\right)} = 1,06$$

Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° da 1000K a 1010K per la reazione con alta E_{att} = 600 *kJ/mol*

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{Att}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = 2,7183^{-\frac{600.000}{8,3145}\cdot\left(\frac{1}{1010}-\frac{1}{1000}\right)} = 2,04$$

Mentre per la reazione con bassa E_{att} un aumento di 10°C produce un aumento del 6% (1,06) della costante cinetica (e quindi della velocità), per la reazione ad alta E_{att} lo stesso aumento di temperatura produce un raddoppio (100%) della velocità (2,04).

* * * * * * * *

Un altro modo di aumentare la velocità di una reazione è quello di usare un **catalizzatore**. I catalizzatori sono sostanze che, aggiunte in piccole quantità ad una reazione chimica, la accelerano senza venir consumati durante la reazione stessa, diminuendo l'E_{att}.

Esempio
Ad una reazione che a 303 K presenta E_{att} = 30 *kJ/mol*, viene aggiunto un catalizzatore che ne dimezza l'energia di attivazione. Calcoliamo l'aumento di velocità.
Indichiamo con k* la costante cinetica della reazione catalizzata e con E^*_{Att} l'energia di attivazione della reazione catalizzata

$$E^*_{Att} = \tfrac{1}{2} E_{Att}$$

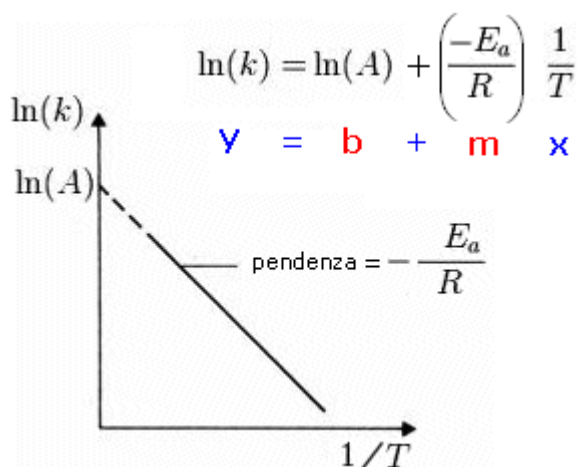
Scriviamo la relazione di Arrhenius per i due casi e dividiamo membro a membro

$$\frac{k^*}{k} = \frac{A\cdot e^{-E^*_{Att}/RT}}{A\cdot e^{-E_{Att}/RT}} = \frac{e^{-E_{Att}/2RT}}{e^{-E_{Att}/RT}} = e^{\frac{E_{Att}}{2RT}} = 2,7183^{\frac{30.000}{2\cdot 8,3145\cdot 303}} = 385$$

la reazione catalizzata risulta dunque 385 volte più veloce della reazione non catalizzata

* * * * * * * *

14.4.1 Determinazione dei parametri di Arrhenius

A ed E_{att} sono i due parametri, caratteristici di ogni reazione, che devono essere stimati attraverso dati sperimentali
Si noti come, utilizzando la relazione di Arrhenius in forma logaritmica e diagrammando *ln(k)* in funzione di *1/T,* si ottiene un grafico lineare di pendenza $-\frac{E_{att}}{R}$ e di intercetta con l'asse delle ordinate pari a ln(A). Disponendo di un numero sufficiente di valori della costante cinetica a temperature diverse è dunque possibile stimare la pendenza della retta e la sua intercetta, ricavando da queste il valore dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale A.

Si tenga comunque presente che il valore di A stimato in questo modo è poco significativo in quanto si determina per estrapolazione a 1/T = 0 (e dunque per T = ∞) e l'incertezza è in genere elevata.

Esempio

La costante cinetica della reazione di primo ordine $2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$ è stata misurata a temperature diverse, fornendo i risultati mostrati nella tabella successiva. Determiniamo l'equazione di Arrhenius per tale reazione.

T (K)	**k (s^{-1})**
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

Calcoliamo il reciproco della temperatura 1/T ed il logaritmo naturale della costante cinetica ln(k).

T (K)	1/T	**k (s^{-1})**	ln(k)
298	$3{,}356 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	-10,959
308	$3{,}247 \cdot 10^{-3}$	$6.61 \cdot 10^{-5}$	-9,624
318	$3{,}145 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	-8,290
328	$3{,}049 \cdot 10^{-3}$	$7.59 \cdot 10^{-4}$	-7,184
338	$2{,}959 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	-6,032

Riportando i dati su di un grafico vediamo che si allineano su di una retta della quale possiamo stimare graficamente la pendenza

Tuttavia, per una stima più precisa del valore della pendenza e dell'intercetta possiamo applicare ai dati il metodo dei minimi quadrati, per il quale

$$pendenza = \frac{N \cdot (\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad intercetta = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

dove
x = variabile indipendente (nel nostro caso il reciproco della temperatura 1/T)
y = variabile dipendente (nel nostro caso il logaritmo della costante cinetica ln(k))
N = numero di dati sperimentali
Σx = Sommatoria di tutti i valori di x
Σy = Sommatoria di tutti i valori di y
Σxy = Sommatoria di tutti i valori dei prodotti xy
Σx^2 = Sommatoria di tutti i valori di x^2
$(\Sigma x)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di x

costruiamo dunque la seguente tabella

x	1/T	$3{,}356 \cdot 10^{-3}$	$3{,}247 \cdot 10^{-3}$	$3{,}145 \cdot 10^{-3}$	$3{,}049 \cdot 10^{-3}$	$2{,}959 \cdot 10^{-3}$	Σx = 0,0157545
y	ln(k)	-10,959	-9,624	-8,290	-7,184	-6,032	Σy = -42,089
xy		-0036775	-0,031247	-0,026069	-0,021902	-0,017846	Σxy = -013384
x^2		$1{,}126 \cdot 10^{-5}$	$1{,}054 \cdot 10^{-5}$	$9{,}889 \cdot 10^{-6}$	$9{,}295 \cdot 10^{-6}$	$8{,}753 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma x^2 = 4{,}9739 \cdot 10^{-5}$

$$pendenza = -\frac{E_{att}}{R} = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{5 \cdot (-0{,}13384) - (0{,}0157545) \cdot (-42{,}089)}{5 \cdot (4{,}9739 \cdot 10^{-5}) - (0{,}0157545)^2} = -12448{,}5$$

$$E_{att} = -R \cdot pendenza = -8{,}3145 \cdot (-12448{,}5) = 103503 \; J/mol$$

$$intercetta = ln(A) = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{(-42{,}089) \cdot (4{,}9739 \cdot 10^{-5}) - (0{,}0157545) \cdot (-0{,}13384)}{5 \cdot (4{,}9739 \cdot 10^{-5}) - (0{,}0157545)^2} = 30{,}8062$$

$A = e^{30{,}8062} = 2{,}39 \; 10^{13} \; s^{-1}$

L'equazione di Arrhenius per la reazione è dunque

$$k = 2{,}39 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-103503}{RT}}$$

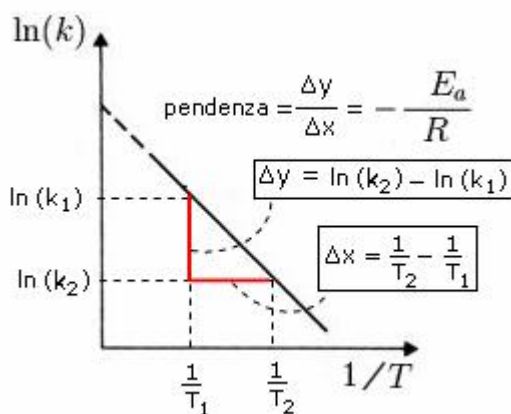
La relazione di Arrhenius può essere utilizzata per calcolare l'energia di attivazione anche effettuando solo due misure della costante di velocità specifica di una reazione a due temperature diverse T_1 e T_2 Dividendo membro a membro, si ottiene

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_1}}{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_2}}$$

da cui

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

si noti che il procedimento equivale a stimare la pendenza della retta passante per i due punti considerati, calcolata come rapporto tra la differenza delle ordinate Δy e la differenza delle ascisse Δx

$$pendenza = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{E_{att}}{R}$$

Ad esempio, sapendo che per la reazione di primo ordine $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$, la costante di velocità specifica a 1000 K vale 0,76 s^{-1}, mentre a 1050 K diventa 3,4 s^{-1}, calcoliamo l'energia di attivazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8{,}31 \cdot \ln \frac{0{,}76}{3{,}4}}{\left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{1000}\right)} = 260\,KJ/mol$$

Ovviamente la relazione di Arrhenius può servire anche a calcolare la costante di velocità ad una temperatura diversa, conoscendo il valore della costante cinetica ad un'altra temperatura e dell'energia di attivazione:

$$k_2 = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Esempio

Per la reazione in fase gassosa $H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$ a 373.15 K, la costante cinetica vale k = 8.74 × 10^{-15} $L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$. Calcoliamo il valore della costante cinetica a 473.15 K sapendo che l'energia di attivazione della reazione è E_{att} = 1,7 10^5 J mol^{-1}

$$k_2 = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 8.74 \cdot 10^{-15} \cdot 2{,}7183^{-\frac{170.000}{8{,}314}\left(\frac{1}{473{,}15} - \frac{1}{373{,}15}\right)} = 9{,}36 \cdot 10^{-10}$$

* * * * *

Come abbiamo già detto, l'equazione di Arrhenius fu proposta in modo empirico, lasciando sostanzialmente indefinito e piuttosto vago il significato fisico dei due parametri (fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione). Tale significato venne esplorato negli anni successivi attraverso due modelli teorici:

- Teoria degli urti (M. Trautz - W.Lewis ,1916)
- Teoria dello stato di transizione (H.Eyring – M.Polanyi, 1935)

14.4.2 Teoria degli Urti

La *Teoria degli urti* (o *Teoria delle collisioni*) è un approccio teorico che si fonda sulla *teoria cinetica dei gas* (meccanica statistica) e dunque fornisce risultati accettabili soprattutto per reazioni in fase gassosa.
Secondo tale modello, affinché le molecole dei reagenti possano produrre una reazione chimica, esse devono urtarsi. In generale dunque la velocità di una reazione deve essere proporzionale alla *frequenza degli urti*. Tuttavia non tutti gli urti saranno in grado di trasformare i reagenti nei prodotti, ma solo quelli che avverranno con una *corretta orientazione* e con un'energia cinetica sufficientemente elevata, superiore ad un valore critico, detto e*nergia di attivazione*, tale da rompere i vecchi legami e da formare i nuovi.

In altre parole solo una piccola frazione degli urti tra le molecole dei reagenti risulterà possedere le caratteristiche necessarie a produrre la reazione. Gli urti in grado di trasformare i reagenti in prodotti sono definiti **urti efficaci**.

.

Urti efficaci = urti totali x frazione urti correttamente orientati x frazione urti sufficientemente energetici

La velocità della reazione dipende quindi dalla frequenza degli urti efficaci (sufficientemente energetici e correttamente orientati). In tal modo possiamo anche spiegarci il motivo per cui la velocità della reazione aumenti in genere all'aumentare della concentrazione dei reagenti. Infatti una maggior concentrazione accresce la probabilità che le particelle si urtino e aumenta quindi anche la frequenza degli urti tra particelle sufficientemente energetiche e correttamente orientate.

Nella teoria degli urti le molecole che partecipano alla reazione sono viste come **sfere rigide** (hard spheres) le cui dimensioni (*diametro d di sfera rigida*) e massa influenzano la frequenza degli urti. Vi sono diverse modalità per stimare le dimensioni di sfera rigida di una molecola, tuttavia il modo più semplice è calcolarne il raggio di van der Waals a partire dal valore tabulato della **costante b** (covolume) di van der Waals, che compare nell'equazione di stato dei gas reali (equazione di van der Waals). La relazione tra covolume b e dimensione di sfera rigida d delle molecole di un gas è, come abbiamo già visto, la seguente

$$b = N \cdot \frac{2}{3}\pi d^2$$

con N numero di Avogadro
Una buona stima del covolume si può ottenere conoscendo la densità dell'aeriforme liquefatto

Esempio
Stimiamo le dimensioni di sfera rigida della CO_2, sapendo che la densità dell'anidride carbonica liquida è 1032 g dm^{-3}

Calcoliamo la concentrazione della CO_2 liquefatta (numero di moli per unità di volume), dividendo la densità per la massa molare della CO_2.

$$[CO_2] = \frac{\rho}{P_M} = \frac{1032\ g \cdot dm^{-3}}{44\ g \cdot mol^{-1}} = 23,45\ mol \cdot dm^{-3}$$

calcolando ora il reciproco della concentrazione otteniamo il volume molare del liquido (volume occupato da una mole) che risulta essere una buona stima del covolume b (il covolume tabulato per la CO_2 è b = 0,04267 L mol^{-1})

$$\frac{1}{[CO_2]} = \frac{1}{23,45} = 0,04264\ dm^3 \cdot mol^{-1} = 4,264 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$$

Stimiamo ora il diametro di sfera rigida della CO_2

$$d_{CO_2} = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 4,264 \cdot 10^{-5}}{2\pi \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 3,23 \cdot 10^{-10} m = 323 pm$$

* * * * * * *

La teoria degli urti da un significato fisico ai parametri dell'equazione di Arrhenius e dimostra che il fattore esponenziale rappresenta, ad una data temperatura T, la frazione di urti sufficientemente energetici (con energia superiore a E_{att}), mentre il fattore pre-esponenziale A viene espresso come prodotto di altri due fattori **A = Z·P,** dove:

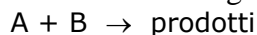
- **Z** è il **fattore di frequenza** correlato alla frequenza totale degli urti. Dipende dalle dimensioni delle particelle (diametro di sfera rigida), dalla loro massa e dalla loro temperatura. Le variazioni di temperatura incidono comunque, come vedremo, in modo trascurabile sulla frequenza degli urti rispetto all'elevata influenza che manifestano sul fattore esponenziale
- **P** è il **fattore *sterico*** (*o* fattore di probabilità) che dipende essenzialmente dalla geometria delle molecole e misura la probabilità che i reagenti, aventi una certa struttura geometrica, si scontrino con un opportuno orientamento.

L'equazione di Arrhenius può dunque essere riscritta nella forma

$$k = Z \cdot P \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

Per ricavare tale relazione procediamo per passi successivi.
Iniziamo ipotizzando che ogni urto tra molecole dei reagenti sia efficace e generi i prodotti di reazione (**urto semplice**). Questa ipotesi semplificatrice ci permetterà di definire il fattore di frequenza Z.

Fattore di frequenza Z (urto semplice → tutti gli urti sono efficaci→ k = Z)
Per semplicità consideriamo la reazione elementare in fase gassosa

A + B → prodotti

L'ipotesi è che la velocità di reazione sia proporzionale alla frequenza degli urti di A con B.
Si consideri allora un contenitore di volume V in cui siano presenti n moli di B. La teoria cinetica dei gas (Meccanica statistica) dimostra che la frequenza Z_A *degli urti di una molecola A con le* nN *molecole B (N = numero di Avogadro) è*

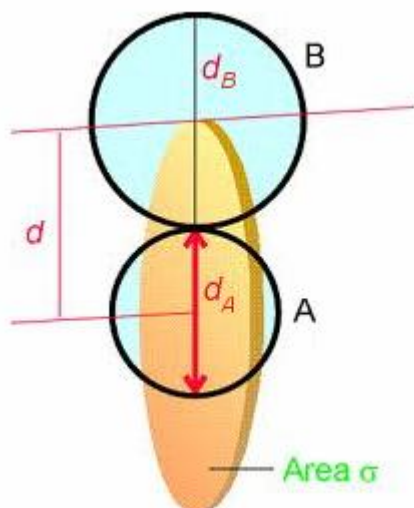
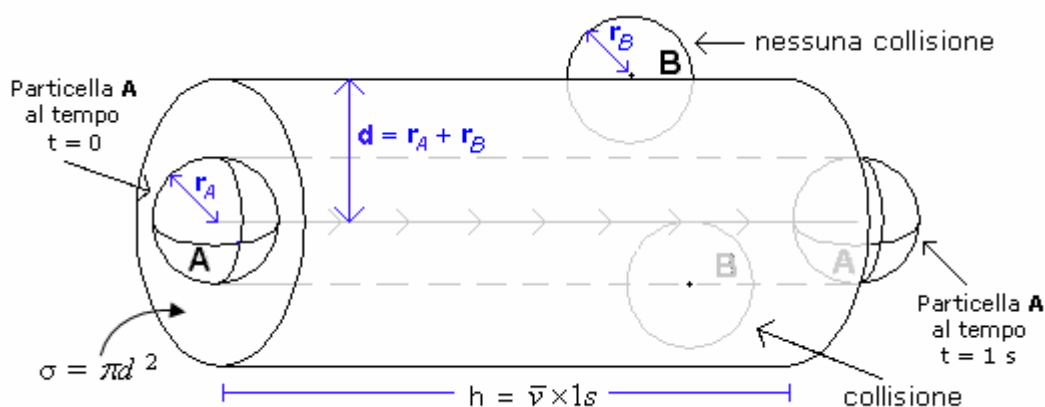
$$Z_A = \sigma\ \bar{v} \rho_B \quad \left(s^{-1}\right)$$

dove

- $\rho_B = \frac{n_B N}{V} = N[B]$ *è la* ***densità particellare*** *di B (numero di particelle per unità di volume)*

- $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_\mu}}$ *è la* ***velocità relativa media*** *delle molecole A e B.* P_μ *è la massa molare ridotta delle molecole A e B, definita come* $\frac{1}{P\mu} = \frac{1}{Pm_A} + \frac{1}{Pm_B}$. *La teoria cinetica dimostra infatti che, alla medesima temperatura T, molecole di massa diversa presentano diversa velocità media. Tuttavia si dimostra anche che il comportamento dinamico del sistema è equivalente se*

assumiamo che tutte le molecole si muovano con la velocità media di una particella di massa pari alla loro massa ridotta.

- *σ è la* ***sezione d'urto****. La sezione d'urto relativa a due molecole A e B è l'area attorno alla molecola A in cui deve trovarsi il centro di una molecola B perché avvenga una collisione. Se i diametri delle due molecole sono* d_A *e* d_B *il raggio della sezione d'urto è* d = ½ (d_A + d_B*) = (r_A + r_B) e la sua area è σ =* πd^2.

In un secondo la particella A percorrerà uno spazio $\bar{v}(m/s) \times 1(s) = \bar{v}$ *metri* ed urterà tutte le particelle il cui centro si trova all'interno del cilindro disegnato dalla sua sezione d'urto (**cilindro d'urto**), avente base $\sigma = \pi d^2$ e altezza h = $\bar{v}$.
Il cilindro d'urto è il volume spazzato dalla sezione d'urto nell'unità di tempo.

Per calcolare il numero di particelle che si trovano all'interno del cilindro, e dunque il numero di particelle B che la particella A urta nell'unità di tempo (Z_A), è sufficiente moltiplicare il volume del cilindro spazzato dalla sezione d'urto ($\sigma \cdot \bar{v}$) per il numero di molecole di B che si trovano nell'unità di volume (densità particellare di B = ρ_B).

$$Z_A = V_{cilindrod'urto} \times \rho_B = \sigma \ \bar{v} \cdot \rho_B$$

Per calcolare il numero di urti Z_{AB} che subiscono tutte le molecole di A con tutte le molecole di B, nell'unità di tempo e nell'unità di volume è necessario moltiplicare Z_A (urti per particella per secondo) per la densità particellare di A, pari a $\rho_A = \frac{n_A N}{V} = N[A]$.

$$Z_{AB} = \sigma\ \bar{v} \rho_A \rho_B = \sigma\ \bar{v} \cdot N^2 [A][B] \quad (s^{-1}\ m^{-3})$$

Poiché abbiamo ipotizzato che tutti gli urti siano reattivi, Z_{AB} rappresenta il numero di molecole che reagiscono al secondo per unità di volume e dunque rappresenta la velocità v della reazione.
Per trasformare il numero di molecole che reagiscono nel corrispondente numero di moli è sufficiente dividere la densità degli urti Z_{AB} per il numero di Avogadro

$$v = \frac{z_{AB}}{N} = \sigma\ \bar{v}\ N\ [A]\ [B]$$

Confrontando la relazione precedente con la legge cinetica

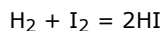
$$v = k\ [A]\ [B]$$

si ottiene

$$k = \sigma\ \bar{v}\ N$$

La quantità $\sigma\ \bar{v}\ N$ è definita fattore di frequenza Z.
In definitiva, se ipotizziamo che tutti gli urti siano efficaci, la costante cinetica k risulta essere uguale al fattore di frequenza Z, il quale può essere calcolato usando la seguente espressione

$$Z = \sigma\ \bar{v}\ N = \pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_\mu}} \cdot N$$

Esempio.
Calcoliamo la costante di velocità per la reazione elementare
$H_2 + I_2 = 2HI$
alla temperatura di 300°C, sapendo che i diametri di sfera rigida d(H_2) = 272 pm e d(I_2) = 635 pm e nella ipotesi che ogni urto dia luogo ad un atto reattivo (k = Z)
La massa molare ridotta per il sistema idrogeno-iodio è data da

$$P_\mu = \frac{P_m(H_2) \times P_m(I_2)}{P_m(H_2) + P_m(I_2)} = \frac{2{,}016 \times 253{,}8}{2{,}016 + 253{,}8} = 2\ g\ mol^{-1} = 2 \cdot 10^{-3}\ kg\ mol^{-1}$$

Il diametro medio è
$d = \frac{1}{2}(272 + 635) \times 10^{-12}$ m = 453.5×10^{-12} m
e dunque la sezione d'urto è
$\sigma = \pi d^2 = 3.14 \times (4.535 \times 10^{-10})^2\ m^2 = 6.461 \times 10^{-19}\ m^2$
La velocità media relativa si ottiene dall'espressione

$$\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8\ (8.314\ JK^{-1}mol^{-1})(573.15K)}{3.142\ (2.0 \times 10^{-3} kg\ mol^{-1})}} = 2463\ m\ s^{-1}$$

Infine la costante di velocità è il prodotto

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} N = (6.461 \times 10^{-19}\ m^2)\ (2463\ m\ s^{-1})\ (6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}) =$$

$$= 9.58 \times 10^8\ m^3\ mol^{-1}\ s^{-1} = 9.58 \times 10^{11}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

Questo numero è enormemente superiore al valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

* * * * * * *

<u>Fattore esponenziale (urto attivato → solo gli urti attivati sono efficaci</u> → $k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$)

I valori teorici di k che si ottengono nell'ipotesi che ogni urto sia efficace (reattivo) sono enormemente più elevati (come abbiamo visto dall'esempio precedente) dei valori sperimentali della costante cinetica. Si ipotizza pertanto che un urto sia efficace a patto che sia attivato, cioè tale che la somma delle energie cinetiche di A e B non sia inferiore ad una soglia detta **energia di attivazione**:

$$E_A + E_B \geq E_{att}$$

La frazione di urti che soddisfano tale condizione si calcola (Boltzmann) come $e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Quindi la costante di velocità diventa

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Esempio

Calcoliamo la costante di velocità dell'esempio precedente nell'ipotesi che l'energia di attivazione sia di 170 kJ mol^{-1}.

Il fattore esponenziale si calcola come

$e^{-\frac{E_a}{RT}} = e^{-\frac{170000}{(8.314)(573.15)}} = 3.21 \times 10^{-16}$

Quindi la costante di velocità è data dal prodotto

$k = (9.58 \times 10^{11}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1})\ (3.21 \times 10^{-16}) = 3.07 \times 10^{-4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

Questo numero approssima abbastanza il valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$, ma tuttavia risulta ancora maggiore.

Esempio

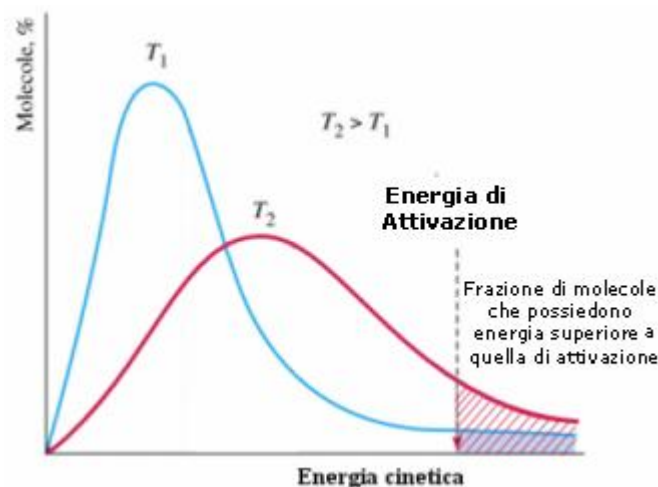
Calcoliamo la fazione di urti sufficientemente energetici a 30°C in una reazione avente E_{att} = 15 *kJ/mol*

$$e^{\frac{-E_{att}}{RT}} = 2{,}7183^{\frac{-15.000}{8{,}31 \cdot 303}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$$

26 urti su 10.000 risultano sufficientemente energetici

* * * * * * *

Il significato fisico attribuito dalla teoria degli urti al fattore esponenziale si colloca all'interno della meccanica statistica. Come abbiamo già visto, la meccanica statistica dimostra che, ad una data temperatura, non tutte le particelle possiedono la stessa energia cinetica, ma le energie cinetiche si distribuiscono in modo caratteristico secondo una curva di frequenza detta maxwelliana.

:

Dall'osservazione del grafico si può facilmente comprendere come, all'aumentare della temperatura, aumenti anche la frazione di molecole che possiede energia superiore all'energia di attivazione.

Si noti infine come una variazione di Temperatura modifichi la velocità di una reazione agendo in modo duplice, producendo effetti sia sul fattore esponenziale che sul fattore di frequenza Z. È tuttavia facile verificare che gli effetti su Z sono trascurabili rispetto agli effetti sul fattore esponenziale.

Esempio
Confrontiamo gli effetti sul fattore esponenziale e sul fattore di frequenza di un aumento di temperatura del 50%, da 303 K a 454,5 K, per una reazione con E_{att} = 15 *kJ/mol*).
Calcoliamo il rapporto dei fattori esponenziali alle due temperature

$$\frac{e^{\frac{-E_{att}}{RT_2}}}{e^{\frac{-E_{att}}{RT_1}}} = \frac{2,7183^{\frac{-15.000}{8,31\cdot 454,5}}}{2,7183^{\frac{-15.000}{8,31\cdot 303}}} = \frac{1,88\cdot 10^{-2}}{2,59\cdot 10^{-3}} = 7,3$$

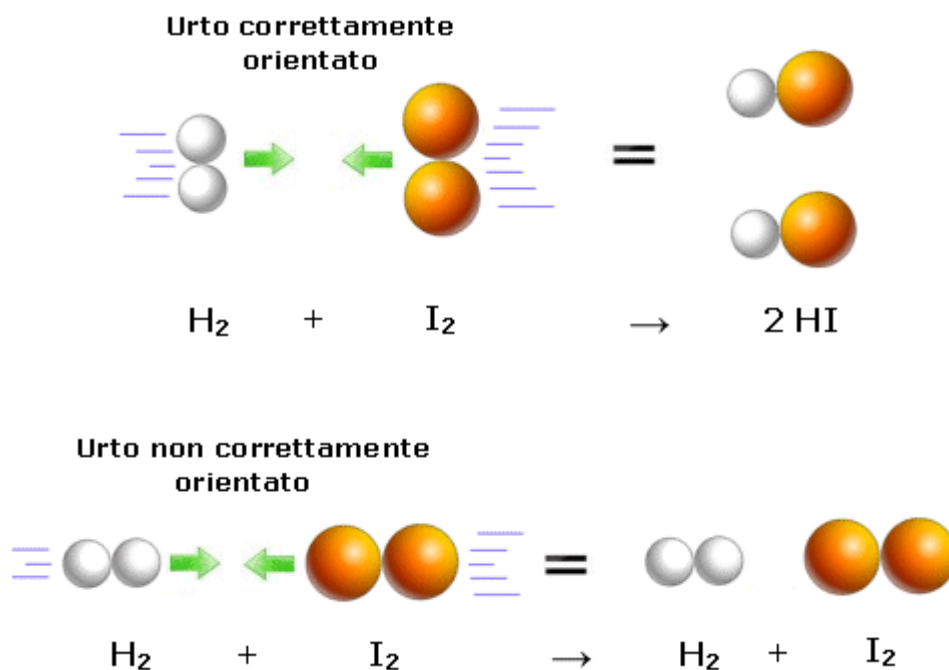
calcoliamo il rapporto dei fattori di frequenza alle due temperature

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{\sigma\sqrt{\frac{8kT_2}{\pi\mu}}N}{\sigma\sqrt{\frac{8kT_1}{\pi\mu}}N} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{454,5}{303}} = 1,2$$

La velocità aumenta di 7,3 volte per il fattore esponenziale e solo del 20% per il fattore di frequenza

* * * * * * *

<u>*Fattore sterico P* (urto attivato ed orientato</u> $\rightarrow\ k = P\cdot Z\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$)

I valori teorici delle costanti di velocità, calcolati partendo dall'ipotesi dell'urto attivato, non coincidono in genere (come abbiamo già visto in un esempio precedente) con i valori sperimentali misurati.. Tali differenze sono tanto più vistose quanto più complesse sono le molecole dei reagenti e ciò fa ritenere che le discrepanze con i valori attesi siano da imputare alle diverse geometrie delle molecole che si urtano. Se infatti consideriamo la reale geometria delle molecole, non tutti gli urti avverranno con la corretta orientazione.

Per risolvere questo problema viene introdotto un fattore correttivo *P*, noto come **fattore sterico** (o fattore di probabilità). P rappresenta la probabilità che le molecole dei reagenti coinvolte in un urto siano correttamente orientate e viene definito come il rapporto tra il valore sperimentale misurato e quello teorico calcolato della costante cinetica..

$$P = \frac{k_{misurato}}{k_{calcolato}} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{att}}{RT}}}{Z \cdot e^{-\frac{E_{att}}{RT}}} = \frac{A}{Z}$$

Dalla relazione precedente si osserva come P può essere ottenuto anche come rapporto tra il fattore pre-esponenziale A di Arrhenius ed il fattore di frequenza F definito nella Teoria degli urti.. Si avrà pertanto anche

$$A = Z \cdot P$$

In definitiva, la teoria degli urti esprime il fattore pre-esponenziale di Arrhenius come il prodotto tra il fattore sterico P (che tiene conto della geometria delle molecole) e del fattore di frequenza F (correlato alla frequenza complessiva degli urti tra le molecole)

Esempio

Calcoliamo il fattore sterico P per la reazione di sintesi dell'acido iodidrico dai suoi elementi ($H_2 + I_2 = 2HI$) sapendo che il valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4}$ L mol^{-1} s^{-1}, mentre il valore calcolato tramite la teoria degli urti (vedi esempi precedenti) è $k = 3.07 \times 10^{-4}$ L mol^{-1} s^{-1}

$$P = \frac{A}{Z} = \frac{1{,}15 \cdot 10^{-4}}{3{,}07 \cdot 10^{-4}} = 0{,}37$$

Ogni 100 urti 37 possiedono la giusta orientazione per essere efficaci.

Esempio

Calcoliamo il fattore sterico P a 2500K per la reazione elementare $CO + O_2 = CO_2 + O$ sapendo che la costante cinetica a 2500K vale $k = 1.22 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}, mentre a 2800K il suo valore diventa $k = 3.66 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}. Siano inoltre i diametri di sfera rigida d(CO) = 360 pm e d(O_2) = 350 pm

stimiamo l'energia di attivazione della reazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8{,}314 \cdot \ln \frac{1{,}22 \cdot 10^5}{3{,}66 \cdot 10^5}}{\left(\frac{1}{2800} - \frac{1}{2500}\right)} = 213.120 \; J \; mol^{-1}$$

stimiamo il fattore pre-esponenziale A

$$A = \frac{k_1}{e^{-\frac{E_{att}}{RT_1}}} = \frac{1{,}22 \cdot 10^5}{2{,}7183^{-\frac{213.120}{8{,}314 \cdot 2500}}} = 3{,}46 \cdot 10^9 \; M^{-1} s^{-1}$$

calcoliamo il fattore di frequenza Z

$$Z = \sigma \; \bar{v} \; N = \pi \, d^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \, P_\mu}} \cdot N$$

La massa molare ridotta per il sistema CO-O_2 è data da

$$P_\mu = \frac{P_m(CO) \times P_m(O_2)}{P_m(CO) + P_m(O_2)} = \frac{28 \times 32}{28 + 32} = 14{,}9 \; g \; mol^{-1} = 14{,}9 \cdot 10^{-3} kg \; mol^{-1}$$

Il diametro medio è

d = ½ (360 + 350) × 10^{-12} m = 355 × 10^{-12} m

e dunque la sezione d'urto è

$\sigma = \pi d^2 = 3.14 \times (3.55 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 3.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

La velocità media relativa si ottiene dall'espressione

$$\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8\,(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(2500\text{K})}{3.142\,(1{,}49 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})}} = 1885 \text{ m s}^{-1}$$

Infine il fattore di frequenza Z vale

$Z = \sigma \, \bar{v} \, N =$ (3.96 × 10^{-19} m^2) (1885 m s^{-1}) (6.022 × 10^{23} mol^{-1}) = 4.50× 10^8 m^3 mol^{-1} s^{-1} =
= 4.50 × 10^{11} L mol^{-1} s^{-1}
Calcoliamo infine il fattore di probabilità P

$$P = \frac{A}{Z} = \frac{3,46 \cdot 10^9}{4,11 \cdot 10^{11}} = 0,0084$$

84 urti correttamente orientati ogni 10.000.

* * * * * * *

Tuttavia, alcune reazioni presentano fattori sterici che assumono valori superiori all'unità. Ciò significa semplicemente che la reazione procede più rapidamente di quanto calcolato in modo teorico attraverso il modello della teoria degli urti. Tipicamente ciò accade per le reazioni in soluzione. Si ricordi infatti che la teoria degli urti è ricavata dalla teoria cinetica dei gas e dunque descrive in modo migliore le reazioni in fase gassosa. Nel caso di reazioni in soluzione, il *solvente* ha infatti l'effetto di aumentare l'efficacia delle collisioni, producendo valori di $P > 1$.

Si tenga comunque presente che tutti gli sforzi effettuati per correlare i valori assunti da tale fattore con la struttura o le proprietà molecolari non hanno avuto successo. Sarebbe dunque preferibile limitarsi a considerare il fattore sterico come un generico "fattore di correzione", senza volergli attribuire particolari significati fisici.

14.4.3 Teoria dello Stato di Transizione

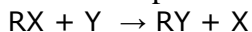
La teoria degli urti riesce a dare una giustificazione fisica del fattore pre-esponenziale (in termini di frequenza totale degli urti e di probabilità di urti correttamente orientati), ma non chiarisce il significato fisico dell'energia di attivazione. È infatti legittimo chiedersi il motivo per il quale le molecole dei reagenti debbano possedere un surplus di energia per potersi trasformare nei prodotti, anche quando i prodotti sono meno energetici (reazioni esoergoniche)

La *Teoria dello Stato di Transizione* (o *Teoria del Complesso Attivato* o *Teoria della velocità assoluta*) non solo fornisce un'interpretazione alternativa e più efficace del fattore pre-esponenziale, ma suggerisce per la prima volta un modello fisico in grado di dar ragione dell'energia di attivazione, attraverso un approccio che combina i metodi della meccanica statistica con considerazioni di tipo termodinamico. La base quantitativa di questa descrizione è data dalla valutazione della variazione dell'energia potenziale del sistema durante la reazione. Il modello ipotizza infatti che, al momento dell'urto tra le molecole dei reagenti, parte della loro energia cinetica si trasformi in energia potenziale, dando luogo ad un cambiamento della struttura molecolare, con la parziale riorganizzazione dei legami.

Secondo tale modello i reagenti, per dare i prodotti di reazione, devono trasformarsi in una struttura molecolare intermedia (tra reagenti e prodotti) altamente instabile, con un'energia potenziale (di legame) superiore sia a quella dei reagenti che a quella dei prodotti, caratterizzata da legami in via di rottura e da legami in via di formazione. L'energia di attivazione rappresenta un surplus di energia cinetica che le molecole dei reagenti devono possedere affinché, al momento dell'urto, quest'ultima possa trasformarsi in energia di legame (energia potenziale) del composto intermedio. Il composto instabile che in tal modo si viene a formare prende il nome di **complesso attivato** (perché è solo in queste condizioni che il sistema possiede l'energia necessaria (energia di attivazione) per evolvere verso i prodotti).
Nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale il sistema reagente deve dunque superare una barriera energetica (energia di attivazione), che lo porta a raggiungere una regione del cammino di reazione,

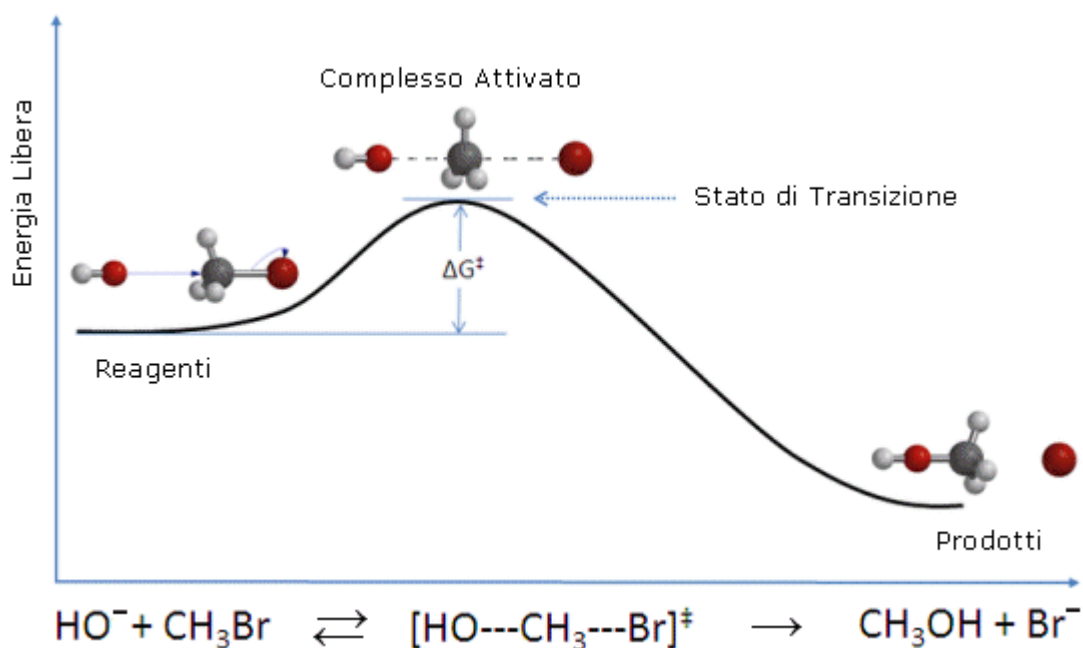
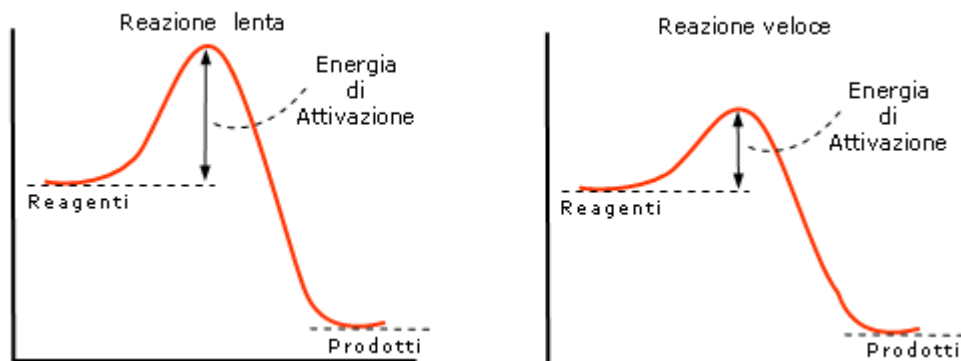
caratterizzata da un picco di energia potenziale, detta **stato di transizione**, in corrispondenza del quale si forma il complesso attivato.
Il modello assegna un ruolo critico allo stato di transizione nel controllo della velocità. L'idea centrale di questa teoria è che, fissata la temperatura, la costante cinetica della reazione dipenda *soltanto* dalla concentrazione dello *complesso attivato* di alta energia, che è in equilibrio con i reagenti.

Considerando ad esempio una reazione generica del tipo

$$RX + Y \rightarrow RY + X$$

la descrizione diventa la seguente:

$$RX + Y \leftrightarrows \mathbf{Y{-}{-}{-}R{-}{-}{-}X} \rightarrow RY + X$$

Reagenti **Complesso Attivato** **Prodotti**

A mano a mano che il reagente Y si avvicina alla molecola RX, si forma gradualmente un legame R–Y (la distanza tra R ed Y diminuisce) mentre contemporaneamente si indebolisce il legame R–X (la distanza tra R ed X aumenta). I legami tratteggiati utilizzati per rappresentare il complesso attivato, descrivono la situazione di legami in via di formazione e di rottura.
Il complesso attivato e le proprietà dello stato di transizione vengono usualmente indicati ponendo, come apice, il simbolo ‡.

La differenza di energia tra lo stato di transizione ed i reagenti è dunque correlata al valore dell'energia di attivazione della reazione, la quale compare quindi anche quando rappresentiamo la variazione dell'energia potenziale di una reazione rispetto al tempo, permettendoci di effettuare una rapida analisi della velocità di una reazione. Più elevato è il picco energetico che porta allo stato di transizione e più lenta è la reazione.

La struttura del complesso attivato permette inoltre di definire in modo rigoroso la *molecolarità* della reazione: Per molecolarità si intende infatti il numero di particelle (molecole, atomi, ioni etc) dei reagenti che si uniscono per costituire il complesso attivato.

Reazioni a più stadi (Stadio cineticamente determinante - RDS)

Nelle reazioni a più stadi deve essere superata più di una barriera energetica (si formano diversi stati di transizione e dei composti intermedi) e la velocità complessiva della reazione è condizionata e dipende evidentemente dallo stadio più lento (con maggiore energia di attivazione).

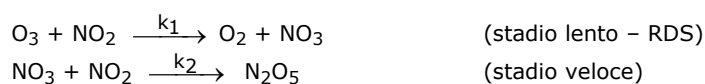
Come abbiamo visto, lo stadio più lento, che determina la velocità complessiva della reazione, è detto **stadio cineticamente determinante** (RDS o Rate Determining Step) o **stadio cineticamente limitante** (RLS o Rate Limiting Step).

Tale stadio determina anche la legge cinetica complessiva della reazione, anche se la correlazione tra la legge cinetica sperimentalmente determinata per la reazione complessiva e la legge cinetica teorica dello stadio più lento non è sempre immediatamente evidente, soprattutto quando lo stadio cineticamente determinante non è il primo.

Esempio (stadio 1 lento – stadio 2 veloce)

La reazione in fase gassosa $O_3 + 2NO_2 \rightarrow O_2 + N_2O_5$ presenta una legge cinetica, sperimentalmente determinata,

$$v = k\,[O_3][NO_2]$$

La reazione avviene in due stadi

$$O_3 + NO_2 \xrightarrow{k_1} O_2 + NO_3 \qquad \text{(stadio lento – RDS)}$$

$$NO_3 + NO_2 \xrightarrow{k_2} N_2O_5 \qquad \text{(stadio veloce)}$$

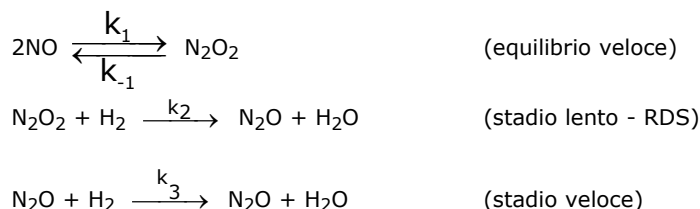
La legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v = k_1\,[O_3][NO_2]$$

risulta perfettamente congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k, trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante cinetica k_1 teoricamente assegnata allo stadio lento.

Esempio (stadio 1 veloce – stadio 2 lento)
La reazione in fase gassosa $2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$ + presenta la seguente legge cinetica, sperimentalmente determinata,

$$v = k [H_2] [NO]^2$$

Per la reazione si accetta il seguente meccanismo in tre stadi

$$2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} N_2O_2 \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O \qquad \text{(stadio lento - RDS)}$$

$$N_2O + H_2 \xrightarrow{k_3} N_2O + H_2O \qquad \text{(stadio veloce)}$$

In questo caso la legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v = k_2 [N_2O_2][H_2]$$

non risulta congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata, poiché contiene degli intermedi chimici (N_2O_2) che non compaiono ne' tra i reagenti, ne' tra i prodotti della reazione complessiva. Possiamo comunque esprimere le loro concentrazioni in funzione della concentrazione del reagente NO.
Il primo stadio è caratterizzato da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_1 della reazione diretta

$$v_1 = k_1 [NO]^2$$

eguaglia la velocità v_{-1} della reazione inversa

$$v_{-1} = k_{-1} [N_2O_2]$$

essendo dunque $v_1 = v_{-1}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di N_2O_2.

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

sostituiamo opportunamente nelle legge cinetica teoricamente attribuita allo stadio lento

$$v = k_2 [N_2O_2][H_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2 [H_2]$$

che risulta ora perfettamente consistente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k, trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante cinetica $k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$ teoricamente assegnata.

* * * * * * *

Nella teoria dello Stato di Transizione la costante cinetica viene calcolata tramite l'**equazione di Eyring**, della quale diremo più avanti, dopo aver definito le grandezze termodinamiche necessarie alla sua formulazione.

14.4.4 Altri fattori che influenzano la velocità di una reazione

Finora abbiamo individuato 4 fattori che influiscono sulla velocità di una reazione. Essi sono:
1) la concentrazione
2) la natura chimica dei reagenti ed il tipo di reazione
3) la temperatura
4) l'energia di attivazione (che è caratteristica di ogni reazione)

Esistono infine altri due fattori che influenzano la velocità di una reazione. Essi sono:
6) il tipo di contatto tra reagenti
7) la presenza di catalizzatori

Il *tipo di contatto tra reagenti* è fondamentale solo nelle reazioni che decorrono in *fase eterogenea*. Per **fase** si intende una porzione omogenea di un sistema delimitata da una superficie di separazione fisicamente definita (ad esempio del ghiaccio in acqua forma un sistema bifasico)

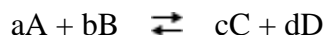
Se ad esempio immergiamo del rame metallico in una soluzione di acido nitrico, potremo osservare come la reazione risulta notevolmente accelerata se il rame viene preventivamente polverizzato. Così mentre una barra di ferro può essere riscaldata senza incendiarsi a contatto con l'ossigeno atmosferico, la polvere di ferro nelle stesse condizioni di temperatura brucia vivacemente. La ragione della diversa velocità va ricercata nella maggior superficie di contatto che si produce tra reagenti finemente suddivisi che aumenta enormemente la frequenza degli urti.

Naturalmente nelle reazioni che decorrono in *fase omogenea* (unica fase), come sono tipicamente quelle in cui tutti i reagenti sono in soluzione o si trovano allo stato gassoso, la superficie di contatto è già la massima possibile in quanto la mescolanza tra i reagenti si produce a livello molecolare. In tal caso evidentemente il tipo di contatto viene sostituito da variazioni nelle concentrazioni che, facendo variare l'affollamento molecolare, influiscono direttamente sulla frequenza degli urti.

I catalizzatori sono sostanze che aggiunte in piccole quantità ad una reazione chimica la accelerano senza venir consumati durante la reazione stessa. Un catalizzatore presenta infatti la caratteristica di trovarsi sempre inalterato alla fine di ogni reazione.
I principi di funzionamento di un catalizzatore sono diversi e non sempre perfettamente chiariti. In generale un catalizzatore permette alle molecole di reagire attraverso un meccanismo differente e più conveniente dal punto di vista energetico. In tal modo, grazie all'aggiunta di un catalizzatore, l'energia di attivazione risulta essere minore di quella originaria e ciò ha come diretta conseguenza che un maggior numero di molecole si trova a possedere un'energia superiore a quella di attivazione.

15 Equilibrio chimico

La maggior parte delle reazioni chimiche non comporta la completa trasformazione dei reagenti in prodotti, poiché man mano che si formano i prodotti ha luogo la reazione inversa che porta dai prodotti ai reagenti.
Sia ad esempio la reazione

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

La doppia freccia di reazione indica che si tratta di un equilibrio chimico e che la reazione avviene contemporaneamente nelle due direzioni.

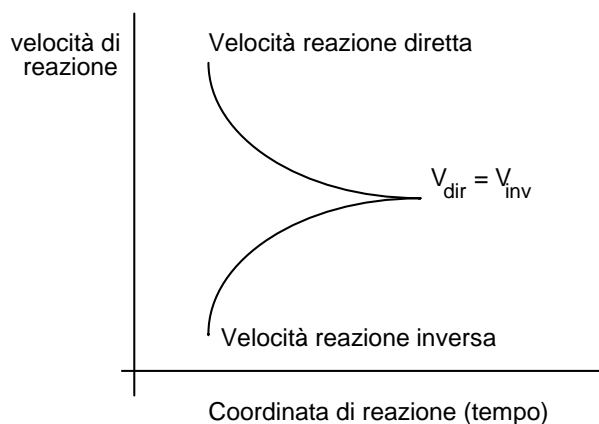
Inizialmente ha luogo solo la reazione diretta, la cui velocità V_{dir}, essendo proporzionale alla concentrazione dei reagenti, è molto elevata

$$V_{dir} = k_{dir} [A]^a [B]^b$$

Mentre la reazione procede le concentrazioni dei reagenti diminuiscono, mentre aumentano le concentrazioni dei prodotti di reazione e si avvia anche la reazione inversa, la cui velocità V_{inv} sarà naturalmente proporzionale alla concentrazione dei prodotti di reazione

$$V_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

15.1 Legge di azione di massa (legge di Guldberg-Waage)

Inizialmente la velocità della reazione diretta sarà maggiore della velocità della reazione inversa ($V_{dir} > V_{inv}$), ma poiché con il procedere della reazione i reagenti diminuiscono ed i prodotti aumentano e le velocità di reazione sono proporzionali alle concentrazioni, la velocità della reazione diretta è destinata a diminuire mentre la velocità della reazione inversa è destinata ad aumentare.

Ad un certo punto si giungerà ad un equilibrio dinamico, cioè al punto in cui la velocità con cui i reagenti si trasformano in prodotti è pari alla velocità con cui i prodotti si trasformano in reagenti. In altre parole

$$V_{dir} = V_{inv}$$

e quindi

$$k_{dir}\left[A\right]_{eq}^{a}\left[B\right]_{eq}^{b}=k_{inv}\left[C\right]_{eq}^{c}\left[D\right]_{eq}^{d}$$

dove le concentrazioni delle specie chimiche sono quelle che compaiono al raggiungimento dell'equilibrio. La reazione sembra dunque ferma, anche se in realtà essa continua senza che vi sia una modificazione nelle concentrazioni raggiunte.

Si tenga presente che la via che abbiamo seguito per ricavare la costante di equilibrio, basata su considerazioni di carattere cinetico (velocità delle reazioni diretta ed inversa), ripercorre, per semplicità, la successione delle osservazioni che hanno storicamente portato alla formulazione della legge di azione di massa, ma non costituisce tuttavia una dimostrazione di validità generale della legge dell'equilibrio chimico.
Infatti, come abbiamo visto nel capitolo dedicato alla cinetica chimica, non sempre la velocità della reazione dipende dalle concentrazioni dei reagenti, elevate ad esponenti uguali ai coefficienti stechiometrici, mentre nella legge di azione di massa gli esponenti coincidono sempre con i coefficienti stechiometrici delle specie chimiche coinvolte nella reazione.
La derivazione rigorosa della costante di equilibrio è basata su considerazioni di carattere termodinamico.

15.1.1 Costante di equilibrio (K_c K_p K_n K_χ)

La relazione di equilibrio viene data sotto la seguente forma

$$K_c=\frac{k_{dir}}{k_{inv}}=\frac{\left[C\right]^{c}\left[D\right]^{d}}{\left[A\right]^{a}\left[B\right]^{b}}$$

dove le concentrazioni sono sempre le concentrazioni delle specie chimiche all'equilibrio e $\mathbf{K_c}$ (kappa-ci), essendo ottenuta come rapporto di due costanti (costante di velocità specifica inversa e diretta) è una nuova costante, detta **costante di equilibrio**. Il suo valore è caratteristico per ogni reazione e varia solo in funzione della temperatura, mentre è indipendente da ogni altra condizione (pressione, concentrazione, catalizzatori etc).

Tale relazione è fondamentale nella descrizione degli equilibri chimici ed è nota come **legge di azione di massa** o **legge di Guldberg-Waage**.

La legge di azione di massa afferma dunque che *in una reazione che ha raggiunto l'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico è una costante*.

Quando la reazione avviene tra sostanze gassose torna utile esprimere la costante di equilibrio come rapporto tra le pressioni parziali. La costante che si ottiene è detta $\mathbf{K_p}$ (kappa-pi).

$$K_p=\frac{\left(P_C\right)^{c}\left(P_D\right)^{d}}{\left(P_A\right)^{a}\left(P_B\right)^{b}}$$

tenendo conto che la pressione parziale del reagente A vale

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = [A]\cdot RT$$

e che la stessa relazione vale anche per tutte le altre specie chimiche gassose, possiamo esprimere la K_p in funzione delle molarità dei singoli reagenti

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[C]^c R^c T^c \cdot [D]^d R^d T^d}{[A]^a R^a T^a \cdot [B]^b R^b T^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} (RT)^{(c+d-a-b)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Dove Δn è la differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti di reazione e i coefficienti stechiometrici dei reagenti. Tale relazione ci permette di affermare che, per una medesima reazione, il valore di K_c coincide con il valore di K_p solo se reagenti e prodotti sono presenti con lo stesso numero di moli.

È inoltre possibile esprimere la costante di equilibrio in funzione del numero di moli presenti all'equilibrio. La costante che si ottiene è detta $\mathbf{K_n}$ (kappa-enne).

$$K_n = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b}$$

E' semplice verificare che tra k_c e k_n esiste la seguente relazione

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{V}\right)^{[(c+d)-(a+b)]} = \frac{K_n}{V^{\Delta n}}$$

È infine possibile esprimere la costante di equilibrio in funzione delle frazioni molari (tipicamente per equilibri in fase gassosa). La costante che si ottiene è detta K_χ (kappa-chi).

$$K_\chi = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b}$$

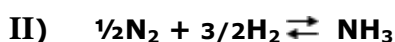
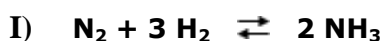
Ricordando che per la legge di Dalton delle miscele gassose, la pressione parziale è uguale alla pressione totale per la frazione molare ($p_i = p_t\ \chi_i$), è semplice verificare che tra K_χ e K_p esiste la seguente relazione

$$k_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(P\cdot\chi_C)^c (P\cdot\chi_D)^d}{(P\cdot\chi_A)^a (P\cdot\chi_B)^b} = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b} (P)^{(c+d-a-b)} = k_\chi \cdot P^{\Delta n}$$

La costante di equilibrio K, pur rappresentando la stessa situazione reale, può assumere valori diversi se scriviamo la reazione in modo diverso. È perciò molto importante sapere "come" è scritta la reazione, per dare il giusto valore ed il giusto significato alla costante di equilibrio.

Consideriamo ad esempio la stessa reazione scritta in 2 modi diversi e le relative costanti di equilibrio:

I) $\mathbf{N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3}$

II) $\mathbf{½N_2 + 3/2H_2 \rightleftarrows NH_3}$

$$K_p^I = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2}) \cdot (p_{H_2})^3} = 5{,}85 \cdot 10^5$$

$$K_p^{II} = \frac{(p_{NH_3})}{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}} = 7{,}65 \cdot 10^3$$

E' tuttavia semplice verificare come, nell'esempio specifico, tra le due costanti esista la seguente relazione

$$K_p^{II} = \sqrt{K_p^I}$$

Si tenga presente che il valore della costante di equilibrio non da alcuna indicazione sulla velocità della reazione, la quale dipende essenzialmente dall'energia di attivazione, dalla temperatura e dalle concentrazioni dei reagenti. L'unità di misura delle costanti di equilibrio varia a seconda della stechiometria della reazione ed in genere sarà pari per la K_c a $(mol\ L^{-1})^{\Delta n}$, per la K_p a $(atm)^{\Delta n}$, per la K_n a $(mol)^{\Delta n}$, mentre la K_χ è adimensionale

15.1.2 Posizione del punto di equilibrio

Il valore assunto dalla costante di equilibrio (K_c, K_p, K_n o K_χ) ci informa se la reazione avviene in modo più o meno completo, dandoci delle informazioni qualitative sulla posizione del punto di equilibrio della reazione.

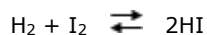
- Se il valore della costante di equilibrio è elevato (in genere molto maggiore di 1) ciò significa che il numeratore è molto più grande del denominatore: l'equilibrio viene cioè raggiunto quando le concentrazioni dei prodotti di reazione sono molto maggiori delle concentrazioni dei reagenti. In tal caso si dice che il punto di equilibrio è spostato verso destra (verso i prodotti).
- Se il valore della costante di equilibrio è basso (in genere molto minore di 1) ciò significa che il numeratore è molto più piccolo del denominatore: l'equilibrio viene cioè raggiunto quando le concentrazioni dei reagenti sono molto maggiori delle concentrazioni dei prodotti di reazione . In tal caso si dice che il punto di equilibrio è spostato verso sinistra (verso i reagenti).

15.1.3 Calcolo delle concentrazioni di equilibrio e Quoziente di reazione

Se, oltre al valore della costante di equilibrio, sono note anche le concentrazioni iniziali, allora è possibile utilizzare la legge di Guldberg-Waage per calcolare le concentrazioni delle specie chimiche all'equilibrio.

Esempio 1

Introduciamo 2 moli di H_2 e 0,8 moli di I_2 in un recipiente di 1,6 litri e portiamo la temperatura a 763 K per produrre le reazione

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

sapendo che a 763 K la k_c = 46 si calcolino le concentrazioni di equilibrio.
Se indichiamo con x le moli di idrogeno che reagiscono con x moli di iodio per litro, all'equilibrio si formeranno 2x mol/L di acido iodidrico. Costruiamo allora la seguente tabella

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
H_2	2/1,6 = 1,25 mol/L	1,25 - x mol/L
I_2	0,8/1,6 = 0,5 mol/L	0,5 - x mol/L
HI	0 mol/L	2x mol/L

Utilizziamo ora i valori delle concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di x, all'interno delle legge di azione di massa

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

e, sostituendo opportunamente le concentrazioni di equilibrio

$$46 = \frac{(2x)^2}{(1,25 - x)\cdot(0,5 - x)}$$

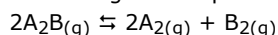
si ottiene un'equazione di secondo grado che risolta fornisce le seguenti due radici

x_1 = 1,442 x_2 = 0,475

La prima va scartata non avendo significato fisico (è superiore alla concentrazione iniziale).
Le concentrazioni di equilibrio saranno pertanto pari a

Specie	**Concentrazioni all'equilibrio**
H_2	1,25 – x = 1,25 – 0,475 = **0.775** mol/L
I_2	0,5 – x = 0,5 – 0,475 = **0.025** mol/L
HI	2x = 2(0,475) = **0,95** mol/L

Esempio 2
In un recipiente dal volume di 11 litri si introducono a temperatura ambiente 0,2 moli di A_2B e 0,04 moli di B_2. Il sistema viene portato alla temperatura di 750°C e si instaura il seguente equilibrio gassoso:

$$2A_2B_{(g)} \leftrightarrows 2A_{2(g)} + B_{2(g)}$$

La pressione all'equilibrio risulta pari a 2,29 atm. Calcoliamo la k_p e la K_c a 750°C.

Poiché durante la reazione, per ogni 2 moli di A_2B che reagiscono se ne formano 2 di A_2 ed 1 di B_2, potremmo affermare che, all'equilibrio, il numero di moli di A_2B è diminuita di 2x, quello di A_2 è aumentato di 2x, mentre quello di B_2 è aumentato di x unità.
Il numero di moli delle tre specie chimiche all'equilibrio sarà pertanto pari a

n_{A2B} = 0,2 – 2x
n_{A2} = 2x
n_{B2} = 0,04 + x

All'equilibrio saranno pertanto presenti nel contenitore un numero di moli totali pari a

$n_{tot} = n_{A2B} + n_{A2} + n_{B2}$ = (0,2 – 2x) + 2x + (0,04 + x) = 0,24 + x

Queste (0,24 + x) moli generano, a T = 750 + 273,15 = 1023,15 K. una pressione complessiva pari 2,29 atmosfere. Scriviamo allora l'equazione di stato per la miscela gassosa all'equilibrio

$$P_{tot}V = n_{tot}RT$$

$$2,29 \cdot 11 = (0,24 + x)\cdot 0,082 \cdot 1023,15$$

da quest'ultima relazione possiamo ricavare la x che vale
x = 0,06 mol
Il numero di moli all'equilibrio delle tre specie chimiche sarà pertanto

n_{A2B} = 0,2 – 2x = 0,2 -2(0,06) = 0,08
n_{A2} = 2x = 2(0,06) = 0,12
n_{B2} = 0,04 + x = 0,04 + 0,06 = 0,10

Il numero totale di moli della miscela gassosa all'equilibrio è dunque pari a 0,08 + 0,12 + 0,10 = 0,30.
Calcoliamo la k_n dell'equilibrio

$$k_n = \frac{(n_{A_2})^2 \cdot n_{B_2}}{(n_{A_2B})^2} = \frac{(0,12)^2 \cdot (0,1)}{(0,08)^2} = 0,225$$

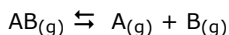
Calcoliamo ora la K_c usando la relazione che lega le due costanti $K_c = K_n / V^{\Delta n}$, dove Δn è la differenza tra i coefficienti dei prodotti (2+1=3) e dei reagenti (2). Poiché in questo caso Δn = 3 - 2 = 1, avremo

$$k_c = \frac{k_n}{V^{\Delta n}} = \frac{0,225}{11^1} = 2,045 \cdot 10^{-2}$$

Calcoliamo ora la K_p usando la relazione che lega le due costanti $K_c = K_p / (RT)^{\Delta n}$

$$k_p = \frac{k_c}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,225}{(0,082 \cdot 1023,15)^1} = 1,716$$

Esempio 3
Un reattore di 6 litri, in cui è stato fatto il vuoto, viene caricato con 80 mmol del composto AB e portato a 350° C. A questa temperatura si instaura il seguente equilibrio:

$$AB_{(g)} \leftrightarrows A_{(g)} + B_{(g)}$$

Sapendo che la K_p a 350°C è 2,70 atm, calcoliamo la pressione parziale di ogni singolo componente all'equilibrio, la pressione totale della miscela all'equilibrio e la sua composizione percentuale in volume.

A) Calcoliamo la pressione iniziale del composto AB applicando l'equazione di stato dei gas

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,08 \cdot 0,082 \cdot 623,15}{6} = 0,68atm$$

B) Calcoliamo le pressioni parziali e la pressione totale della miscela all'equilibrio
All'equilibrio x moli di AB avranno reagito per dare x moli di A e x moli di B. Poiché la pressione è proporzionale al numero di moli, potremo affermare che anche la pressione parziale dei singoli componenti è variata nelle medesime proporzioni in cui è variato il loro numero di moli.
Pertanto all'equilibrio le pressioni parziali dei tre componenti saranno

$P_{AB} = 0,68 - x$

$P_A = x$

$P_B = x$

Scriviamo la relazione di equilibrio (Guldberg-Waage) rispetto alle pressioni parziali.

$$k_p = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}} = \frac{x \cdot x}{0,68 - x} = \frac{x^2}{0,68 - x} = 2,70$$

Riordinando si ottiene la seguente equazione di secondo grado

$$x^2+2,7x-1,836=0$$

che, risolta, fornisce le seguenti radici

$$x_1 = 0,563 \qquad x_2 = -3,263$$

Scartiamo la seconda radice poiché non ha significato fisico (la concentrazione del reagente all'equilibrio dovrebbe essere più elevata rispetto a quella iniziale). Le pressioni parziali all'equilibrio saranno pertanto

$P_{AB} = 0,68 - x = 0,68 - 0,563 = 0,117$ atm

$P_A = + x = 0,563$ atm

$P_B = + x = 0,563$ atm

All'equilibrio il sistema avrà dunque una pressione totale pari alla somma delle pressioni parziali dei singoli componenti (Legge di Dalton delle pressioni parziali)

$$P_{tot} = P_{AB} + P_A + P_B = 0.117 + 0,563 + 0,563 = 1,243 \text{ atm}$$

C) Calcoliamo la composizione percentuale in volume della miscela all'equilibrio
La composizione in volume è la medesima della frazione molare, poiché i volumi sono proporzionali al numero di moli.
Per calcolare la frazione molare dei singoli componenti all'equilibrio è sufficiente ricordare che, per la legge di Dalton delle miscele gassose, La frazione molare è pari al rapporto tra pressione parziale e pressione totale (il numero di moli di un componente sta infatti al numero di moli totali della miscela come la pressione parziale del componente sta alla pressione totale)

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{p_i}{p_{tot}}$$

$$\chi_{AB} == \frac{p_{AB}}{p_{tot}} = \frac{0,117}{1,243} = 0,094$$

$$\chi_A = \chi_B = \frac{p_B}{p_{tot}} = \frac{0,563}{1,243} = 0,453$$

Dunque se potessimo separare i 3 gas all'interno del recipiente, il composto AB che è presente con 94 molecole ogni 1000 molecole di miscela occuperebbe il 9,4% del volume, mentre il composto A ed il composto B, che sono presenti con 453 molecole ciascuno ogni 1000 molecole di miscela, occuperebbero ognuno il 45,3% del volume.

Esempio 4
A 373,15 K e P = 1 atm l'ipoazotide è dissociata all'88%. Calcolare Kp per l'equilibrio di dissociazione $N_2O_4 = 2NO_2$

Indichiamo con n il numero iniziale di moli di ipoazotide e con $\alpha = 0,88$ il suo grado di dissociazione. All'equilibrio avremo

numero di moli di ipoazotide N_2O_4 dissociate = $n\alpha$

numero di moli di ipoazotide N_2O_4 indissociate = $n-n\alpha = n(1-\alpha)$

numero di moli di biossido NO_2 generate = $2n\alpha$

numero di moli totali = $n-n\alpha + 2n\alpha = n + n\alpha = n(1+\alpha)$

Le frazioni molari delle due specie chimiche saranno pertanto

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \qquad \chi_{NO_2} = \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}$$

e le loro pressioni parziali all'equilibrio

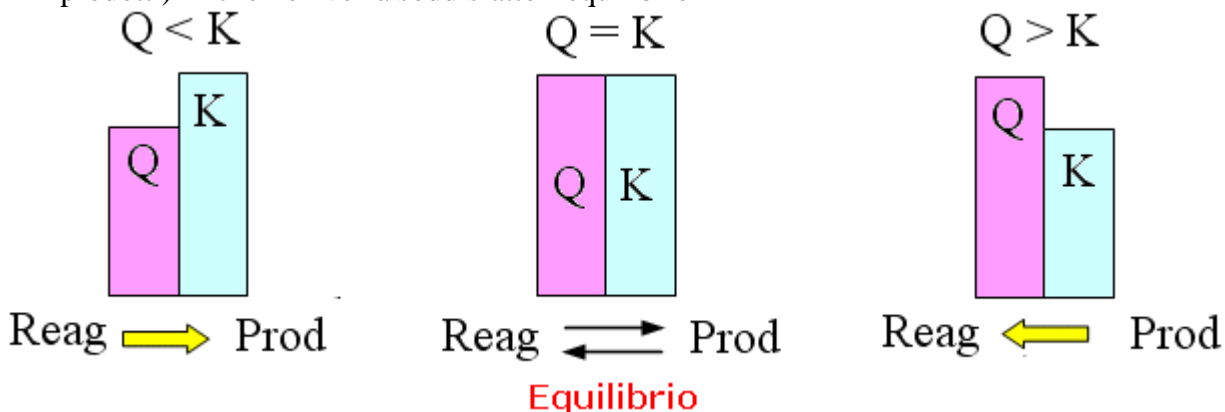
$$p_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot p_{tot} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot p_{tot} \qquad p_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot p_{tot} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \cdot p_{tot}$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio

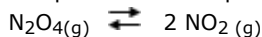
$$k_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot P_{tot}^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot P_{tot}} = \frac{4\alpha^2 \cdot P_{tot}}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2 \cdot P_{tot}}{1-\alpha^2} = \frac{4 \cdot (0,88)^2 \cdot 1}{1-(0,88)^2} = 13,73$$

* * * * * * * *

Inoltre, se sostituiamo le concentrazioni iniziali nella relazione di equilibrio otteniamo il cosiddetto **quoziente di reazione Q**, il quale, confrontato con il valore della costante di equilibrio K ci permetterà di prevedere in che modo evolverà la reazione. Infatti.

- Se Q = K la reazione è in equilibrio.
- Se Q > K il numeratore (prodotti) è troppo elevato e la reazione si sposterà verso sinistra (verso i reagenti) finché non verrà soddisfatto l'equilibrio
- Se Q < K il denominatore (reagenti) è troppo elevato e la reazione si sposterà verso desta (verso i prodotti) finché non verrà soddisfatto l'equilibrio

Esempio

Introduciamo 2 atm di N_2O_4 e 3 atm di NO_2 in un recipiente. Alla temperatura di 300 K si instaura il seguente equilibrio

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2\,NO_{2\,(g)}$$

Sapendo che la la k_p = 0,17 verifichiamo se la reazione è in equilibrio.

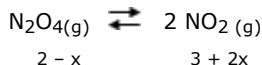
Calcoliamo il quoziente di reazione

$$Q = \frac{(p_{NO_2(iniz)})^2}{p_{N_2O_4(iniz)}} = \frac{(3)^2}{2} = 4,5$$

Il quoziente di reazione presenta un valore più elevato della costante di equilibrio (Q > K). Ci sono troppi prodotti di reazione rispetto ai reagenti (numeratore troppo elevato rispetto al denominatore) e dunque l'equilibrio tenderà a spostarsi verso sinistra. Possiamo verificarlo calcolando le pressioni di equilibrio.

Se indichiamo con x la variazione di pressione di N_2O_4 all'equilibrio, allora la pressione parziale di N_2O_4 all'equilibrio sara 2-x, mentre la pressione parziale di di NO_2 all'equilibrio sara 3+2x.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2\,NO_{2\,(g)}$$

2 – x 3 + 2x

Specie	Pressioni iniziali	Pressioni all'equilibrio
N_2O_4	2 atm	2 - x atm
NO_2	3 atm	3 + 2x atm

Ovviamente, visto che abbiamo previsto uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra ci attendiamo che la pressione di N_2O_4 aumenti, quella di NO_2 diminuisca e che quindi il valore di x sia negativo
Utilizziamo ora i valori delle pressioni di equilibrio, espresse in funzione di x, all'interno delle legge di azione di massa

$$K_p = \frac{\left(p_{NO_2(eq)}\right)^2}{p_{N_2O_4(eq)}} = \frac{(3+2x)^2}{2-x} = 0,17$$

si ottiene un'equazione di secondo grado che risolta fornisce le seguenti due radici

$x_1 = -1,135 \qquad x_2 = -1,908$

La seconda va scartata non avendo significato fisico (sostituita nel calcolo della pressione di equilibrio di NO2 darebbe una pressione di equilibrio negativa). Le pressioni di equilibrio saranno pertanto pari a

Specie	Pressioni all'equilibrio
N_2O_4	2 – x = 2 –(–1,135) = **3.135** atm
NO_2	3 + 2x = 3 + 2(– 1,135) = **0.73** atm

15.2 Equilibri chimici omogenei ed eterogenei

Si parla di equilibri in fase omogenea quando tutte le specie chimiche coinvolte nella reazione sono presenti in un'unica fase.

*Si definisce **fase** una porzione omogenea di un sistema, delimitata da una superficie di separazione fisicamente definita.*

Così ad esempio del ghiaccio in acqua liquida costituisce un sistema bifasico, mentre una soluzione è un sistema in fase unica. Sono tipicamente omogenei gli equilibri che decorrono in fase gassosa e quelli in soluzione.

Si parla invece di equilibri in fase eterogenea quando almeno una delle specie chimiche coinvolte nella reazione si trova in una fase diversa dalle altre. In tal caso risulta conveniente far comparire nella relazione di equilibrio solo le concentrazioni delle specie chimiche le cui concentrazioni possono variare in funzione delle condizioni sperimentali (in pratica le specie chimiche allo stato gassoso e i soluti).

Si tenga infatti presente che la concentrazione di un solido o un liquido allo stato puro è una costante.

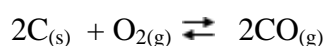
Proviamo ad esempio a calcolare la molarità di un campione di ferro del peso di 50 g sapendo che la densità del ferro è pari a 7860 g/dm^3 ed il suo peso molare è pari a 55,85 g/mol.

$$M = \frac{n}{V} = \frac{W/P_M}{W/d} = \frac{d}{P_M} = \frac{7860}{55,85} = 140,7\,\text{mol/l}$$

Come si può osservare la molarità è indipendente dal peso (W) del campione considerato. Infatti al crescere del peso del campione crescono proporzionalmente sia il numero di moli che il volume, in modo che il loro rapporto rimane comunque costante.

Tenendo conto di quanto detto, si è convenuto che, qualora in un equilibrio eterogeneo la concentrazione di una specie chimica risulti costante, essa vada inglobata nella costante di equilibrio.

Se ad esempio facciamo reagire della polvere di grafite solida, con dell'ossigeno gassoso per ottenere dell'ossido di carbonio, secondo la reazione

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$$

La relazione di equilibrio risulta essere

$$k_c' = \frac{[CO]^2}{[C]^2[O_2]}$$

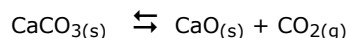
poiché però la concentrazione del carbonio solido è una costante si avrà

$$k_c = k_c' \cdot [C]^2 = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

In alcuni casi si presentano equilibri eterogenei in cui entrambe le fasi presentano concentrazioni variabili. Ad esempio, per una reazione come Cu(s) + H_2SO_4(aq) → $CuSO_4$(aq) +H_2(g) che, oltre ad un solido puro (il rame metallico), presenta sia specie in fase gassosa (a concentrazione variabile) che specie in soluzione (a concentrazione variabile), si usano comunemente **costanti di equilibrio ibride**, che presentano sia molarità (per le specie in soluzione) che pressioni parziali (per le specie gassose)

$$K = \frac{[CuSO_4] \cdot p(H_2)}{[H_2SO_4]}$$

Esempio 1
A 1200 K il carbonato di calcio si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica con una kp = 4,5. Dopo aver introdotto 80 g di carbonato in un recipiente di 10 L a 1200 K , calcolare la pressione prodotta dall'anidride carbonica e la massa indecomposta del carbonato all'equilibrio.

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Tenendo conto che sia il carbonato che l'ossido di calcio sono solidi, la relazione di equilibrio sarà

$$k_p = (P_{CO_2}) = 4{,}5$$

La pressione esercitata dall'anidride carbonica all'equilibrio è dunque di 4,5 atm
Calcoliamo ora quante moli di anidride carbonica devono essere presenti in un recipiente di 10 litri a 1200 K per produrre una pressione di 4,5 atmosfere.

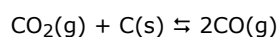
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{4{,}5 \cdot 10}{0{,}082 \cdot 1200} = 0{,}46 mol$$

poiché ciascuna mole di carbonato che reagisce produce 1 mole di ossido ed 1 di anidride, possiamo dedurre che, se si sono formate 0,46 moli di CO_2, si devono essere decomposte altrettante moli di carbonato.
Poiché il peso molare del carbonato di calcio è di 100 g/mol, siamo in grado di calcolare quanti grammi di carbonato hanno reagito

$$W = n \cdot P_M = 0{,}46 \cdot 100 = 46 g$$

Rimarranno dunque indecomposti, una volta raggiunto l'equilibrio, (80 - 46) = 34 grammi di carbonato di calcio.

Esempio 2
In un reattore vengono introdotte 1,25 moli di CO_2 in presenza di un eccesso di carbone. All’equilibrio si formarono 0,900 moli di CO secondo la reazione

$$CO_2(g) + C(s) \leftrightarrows 2CO(g)$$

Sapendo che all’equilibrio la pressione della miscela gassosa è di 6,50 atm calcolare il valore della Kp ed il grado di decomposizione α della CO_2 all’equilibrio.

Poiché per ogni mole di CO_2 che reagisce se ne formano 2 di CO, se all’equilibrio sono presenti 0,990 mol di CO, devono essere scomparse 0,990/2 = 0,495 mol CO_2. Ovviamente le moli di diossido di carbonio presenti all’equilibrio si calcolano facendo la differenza tra le moli iniziali e quelle scomparse, quindi 1,25 – 0,495 = 0,755 mol
Calcoliamo le frazioni molari delle specie gassose all’equilibrio

$$\chi_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{tot}} = \frac{0,990}{1,745} = 0,5673 \qquad \chi_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{tot}} = \frac{0,755}{1,745} = 0,4327$$

Con i valori appena ricavati è possibile determinare la K_χ

$$K_X = \frac{(\chi_{CO})^2}{\chi_{CO_2}} = 0,744$$

Nota la K_χ e la pressione totale del sistema all'equilibrio, possiamo calcolare la Kp. La relazione che lega le due costanti è infatti

$$K_P = K_X \cdot (P_{tot})^{\Delta n} = 0,744 \cdot (6,50)^1 = 4,84\ atm$$

Il grado di decomposizione della CO_2 all'equilibrio si ottiene facendo il rapporto tra il numero di moli decomposte ed il numero di moli iniziali

$$\alpha = \frac{n(CO_2)_{dec}}{n(CO_2)_{iniz}} = \frac{0,495}{1,25} = 0,396 = 39,6\%$$

* * * * * * *

15.3 Modificazioni di un equilibrio chimico: il principio di Le Chatelier

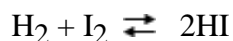
Di particolare interesse pratico nello studio degli equilibri chimici è l'analisi dei fattori che in qualche modo possano influire sull'equilibrio, spostandolo verso le specie chimiche che si desidera ottenere.

Il principio di Le Chatelier, o **principio dell'equilibrio mobile**, ci offre un criterio generale per prevedere lo spostamento di un equilibrio in risposta a sollecitazioni esterne.
Il principio afferma infatti che un sistema in equilibrio tende a mantenerlo inalterato, neutralizzando per quanto possibile qualsiasi azione di disturbo esterna.
Per quanto riguarda un equilibrio chimico possiamo affermare che *se esso viene sottoposto ad un'azione perturbatrice esterna, l'equilibrio si sposterà, facendo variare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche, in modo tale da rendere minimi gli effetti della perturbazione*.

Prima di analizzare le diverse perturbazioni cui può essere sottoposto un equilibrio chimico e gli spostamenti relativi, prevedibili sulla base del principio di Le Chatelier, ricordiamo che il valore della costante di equilibrio viene modificato solo da variazioni della temperatura, mentre rimane costante per ogni altra modificazione delle condizioni sperimentali.

1) *Modificazione delle concentrazioni*
Applicando il principio di Le Chatelier possiamo prevedere che in risposta ad una variazione nella concentrazione di una delle specie chimiche che partecipa alla reazione, l'equilibrio si sposti in modo da riottenere la concentrazione originaria.
In altre parole se aumentiamo la concentrazione di una specie chimica l'equilibrio si sposterà dalla parte opposta, se invece diminuiamo la concentrazione di una specie chimica l'equilibrio si sposterà verso il lato della reazione in cui è presente la specie la cui concentrazione è diminuita.

Per esemplificare quanto detto ricalcoliamo le concentrazioni di equilibrio per la reazione

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

nell'ipotesi che all'equilibrio vengano aggiunte 0,4 moli di Iodio. Nell'esempio precedente erano inizialmente presenti 0,8 moli di Iodio. Sarà allora sufficiente ricalcolare le concentrazioni di equilibrio come se inizialmente fossero presenti 0,8 + 0,4 = 1,2 moli di Iodio. L'equilibrio finale non dipende infatti dal momento in cui lo disturbiamo (possiamo pensare di aggiungere 0,4 moli indifferentemente all'inizio o alla fine della reazione). Costruiamo allora una nuova tabella

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
H_2	2/1,6 = 1,25 mol/L	1,25 - x mol/L
I_2	1,2/1,6 = 0,75 mol/L	0,75 - x mol/L
HI	0 mol/L	2x mol/L

Utilizziamo ora i valori delle concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di x, all'interno delle legge di azione di massa

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

e, sostituendo opportunamente le concentrazioni di equilibrio

$$46 = \frac{(2x)^2}{(1,25-x)\cdot(0,75-x)}$$

si ottiene un'equazione di secondo grado che risolta fornisce la seguente soluzione

$$x = 0,68$$

Le nuove concentrazioni di equilibrio saranno pertanto pari a

Specie	Concentrazioni all'equilibrio
H_2	1,25 – x = 1,25 – 0,68 = **0.57** mol/L
I_2	0,75 – x = 0,75 – 0,68 = **0.07** mol/L
HI	2x = 2(0,68) = **1,36** mol/L

Se le confrontiamo con le concentrazioni di equilibrio precedenti l'aggiunta di 0.4 moli di Iodio, osserviamo come l' l'equilibrio si sia spostato verso destra, cercando in questo modo di diminuire la concentrazione del reagente I_2, che era stata aumentata. Parte dello iodio aggiunto ha reagito con l'idrogeno (facendone diminuire la concentrazione) per dare acido iodidrico (aumentandone la concentrazione).

Specie	Concentrazioni Equilibrio precedente	Concentrazioni dopo l'introduzione di 0,4 moli di Iodio	Variazione
H_2	**0.775** mol/L	**0.57** mol/L	**–**
I_2	**0.025** mol/L	**0.07** mol/L	+
HI	**0,95** mol/L	**1,36** mol/L	+

Un modo per far avvenire completamente una reazione è ad esempio quello di eliminare continuamente i prodotti di reazione mentre si formano (non sempre è comunque possibile). In questo modo infatti la reazione si sposta continuamente verso destra fino a che tutti i reagenti non si sono trasformati in prodotti di reazione, senza essere mai in grado di raggiungere l'equilibrio.
Un altro modo di spostare una reazione verso i prodotti di reazione è di farla avvenire con un eccesso di un reagente sugli altri.

Esempio

In un reattore nel quale vengono introdotti 4 g di PCl_5 si instaura il seguente equilibrio omogeneo in fase gassosa:

$$PCl_5 \leftrightarrows PCl_3 + Cl_2$$

con formazione di 0.8 g di PCl_3. Calcoliamo i grammi di Cl_2 da inserire nel reattore per ridurre la quantità di PCl_3 a 0.5 g.

A) Calcoliamo il numero di moli delle tre specie chimiche all'equilibrio.
I pesi molari sono

PCl_5 = 208.25 g/mol PCl_3= 137.35 g/mol Cl_2 = 70.90 g/mol

Il numero di moli iniziali di PCl_5 è pari a 4/208.25 = $1.921x10^{-2}$

Il numero di moli di PCl_3 che si formano all'equilibrio è pari a 0.8/137.35 = $5.82x10^{-3}$.

Poiché durante la reazione per ogni x moli di PCl_5 che reagiscono si formano altrettante moli di PCl_3 e di Cl_2, allora $5.82x10^{-3}$ sono anche le moli di PCl_5 che hanno reagito e le moli di Cl_2 che si sono formate all'equilibrio. Il numero di moli delle tre specie chimiche all'equilibrio sarà pertanto

PCl_5 = $1.921x10^{-2}$ - $5.82x10^{-3}$ = $1.339x\,10^{-2}$

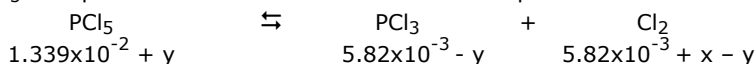
PCl_3 = $5.82x10^{-3}$

Cl_2 = $5.82x10^{-3}$

B) Calcoliamo la K_n della reazione

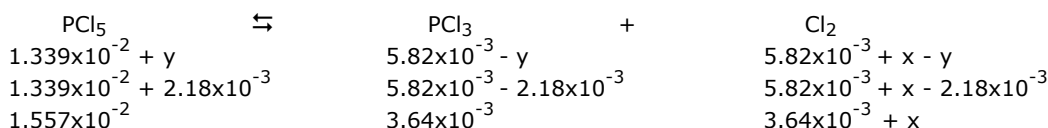
$$k_n = \frac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} = \frac{(5,82 \cdot 10^{-3})^2}{1,339 \cdot 10^{-2}} = 2,53 \cdot 10^{-3}$$

Immaginiamo ora di aggiungere all'equilibrio x moli di Cl_2. In queste condizioni l'equilibrio si sposta verso sinistra (principio di Le Chatelier). Delle x moli di Cl_2 che abbiamo aggiunto, una parte y reagirà con y moli di PCl_3 per dare y moli di PCl_5 . In questa situazione il numero di moli all'equilibrio saranno

PCl_5	⇆	PCl_3	+	Cl_2
$1.339x10^{-2}$ + y		$5.82x10^{-3}$ - y		$5.82x10^{-3}$ + x – y

La quantità y deve essere tale per cui il numero di moli di PCl_3 che rimarranno alla fine siano pari alla quantità desiderata, cioè 0.5/137.35 = $3.64x10^{-3}$ mol. Dunque deve essere

$5.82x10^{-3}$ – y = $3.64x10^{-3}$ da cui   y = $2.18x10^{-3}$

Sostituendo il valore della y trovato si avrà

PCl_5	⇆	PCl_3	+	Cl_2
$1.339x10^{-2}$ + y		$5.82x10^{-3}$ - y		$5.82x10^{-3}$ + x - y
$1.339x10^{-2}$ + $2.18x10^{-3}$		$5.82x10^{-3}$ - $2.18x10^{-3}$		$5.82x10^{-3}$ + x - $2.18x10^{-3}$
$1.557x10^{-2}$		$3.64x10^{-3}$		$3.64x10^{-3}$ + x

Sostituendo queste quantità nella relazione di equilibrio si ha

$$k_n = \frac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} = \frac{(3,64 \cdot 10^{-3}) \cdot (3,64 \cdot 10^{-3} + x)}{1,557 \cdot 10^{-2}} = 2,53 \cdot 10^{-3}$$

da cui, risolvendo rispetto alla x, si ottiene x = 7.18 10^{-3} mol, pari a 7.18 10^{-3} x 70.90 = 0.51 g di Cl_2

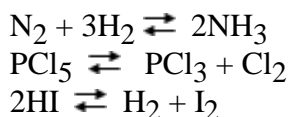
2) *Modificazione della pressione*

Le modificazioni della pressione incidono solo sulle reazioni che decorrono in fase gassosa, in quanto liquidi e solidi sono praticamente incomprimibili.

In base al principio di Le Chatelier possiamo prevedere che una reazione in fase gassosa reagisca ad un aumento di pressione esterna spostando il suo equilibrio in modo da rendere minimo tale aumento. In altre parole l'equilibrio si sposterà in modo da ridurre il numero complessivo di molecole presenti all'equilibrio (la pressione è infatti direttamente proporzionale al numero di particelle presenti) e quindi verso il lato della reazione in cui è complessivamente minore il numero di moli gassose.

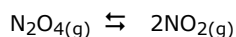
Da quanto detto risulta evidente che risentono di variazioni di pressione solo le reazioni gassose in cui il numero totale di moli dei reagenti è diverso dal numero totale di moli dei prodotti di reazione. Nel caso in cui il numero di moli gassose dei reagenti sia uguale al numero di moli gassose dei prodotti l'equilibrio risulta indifferente ad un cambiamento di pressione

Prendiamo ad esempio i seguenti tre equilibri gassosi e sottoponiamoli idealmente ad un aumento di pressione

AUMENTO DI PRESSIONE

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$	spostamento verso destra
$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$	spostamento verso sinistra
$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$	indifferente

Esempio 1

In un recipiente di 10 litri vengono introdotte 0,8 moli di N_2O_4 (ipoazotide). Alla temperatura di 299 K si stabilisce il seguente equilibrio

$$N_2O_{4(g)} \leftrightarrows 2NO_{2(g)}$$

la cui costante alla suddetta temperatura è k_p = 0,172. Calcolare come varia la concentrazione di equilibrio del biossido di azoto dopo aver portato il volume del recipiente da 10 litri a 2 litri, mantenendo costante la temperatura.
Calcoliamo le pressioni iniziale dell'ipoazotide

$$P_{N_2O_4} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}082 \cdot 299}{10} = 1{,}96\, atm$$

Calcoliamo ora la pressione di equilibrio del biossido di azoto, osservando che per x moli di N_2O_4 che reagiscono si formano 2x moli di biossido e ricordando che le variazioni di pressione sono direttamente proporzionali alle variazioni nel numero di moli.

Specie	**Pressioni iniziali**	**Pressioni all'equilibrio**
N_2O_4	1,96 atm	1,96 - x atm
NO_2	0 atm	2 x atm

Utilizziamo ora i valori delle pressioni di equilibrio, espresse in funzione di x, all'interno delle legge di azione di massa

$$k_p = \frac{\left(P_{NO_2}\right)^2}{P_{N_2O_4}}$$

e sostituendo opportunamente

$$0{,}172 = \frac{(2x)^2}{1{,}96 - x}$$

che, risolta, da il seguente valore x = 0,27 atm
La pressione parziale delle specie chimiche all'equilibrio è dunque pari a

Specie	**Pressioni all'equilibrio**
N_2O_4	1,96 – x = 1,96 – 0,27 = **1,69** atm
NO_2	2 x = 2(0,27) = **0,54** atm

Osserviamo come la pressione dell'ipoazotide sia all'equilibrio circa 3 volte maggiore di quella del biossido di azoto.
Calcoliamo ora le pressioni parziali di equilibrio dopo che il volume è stato portato da 10 a 2 litri, con un relativo aumento della pressione esercitata sulla miscela gassosa.

La nuova pressione iniziale per l'ipoazotide sarà ora pari a

$$P_{N_2O_4} = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}082 \cdot 299}{2} = 9{,}81 atm$$

L'equazione di equilibrio diventa

$$0{,}172 = \frac{(2x)^2}{9{,}81 - x}$$

x vale ora 0,63 e le nuove pressioni di equilibrio saranno

Specie	**Pressioni all'equilibrio**
N_2O_4	9,81 – x = 9,81 – 0,63 = **9,18** atm
NO_2	2 x = 2(0,63) = **1,26** atm

Osserviamo come, dopo aver compresso la miscela gassosa, la pressione dell'ipoazotide sia ora circa 7 volte maggiore di quella del biossido. L'equilibrio si è dunque spostato verso sinistra, dove minore era il numero di moli.

Esempio 2

A 450°C la reazione di sintesi dell’ammoniaca $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ presenta una costante di equilibrio kp = $4{,}51\ 10^{-5}$. Calcolare la resa della reazione e la percentuale di ammoniaca all’equilibrio quando la pressione passa da 10 atm a 250 atm.

Indichiamo con n il numero iniziale di moli di Azoto che reagiscono con 3n moli di Idrogeno e con α la resa della reazione, espressa come rapporto tra il numero di moli di ammoniaca che realmente si formano ed il numero di moli che si formerebbero se la reazione si completasse.
Tenendo conto che, se la reazione si completasse, si formerebbero 2n moli di ammoniaca, allora all'equilibrio si formeranno $2n\alpha$ moli di ammoniaca, per generare le quali avranno reagito $n\alpha$ moli di Azoto e $3n\alpha$ moli di Idrogeno.

All'equilibrio saranno pertanto presenti

numero di moli di ammoniaca = $2n\alpha$
numero di moli di Azoto = $n - n\alpha = n(1-\alpha)$
numero di moli di Idrogeno = $3n - 3n\alpha = 3n(1-\alpha)$
numero di moli totali = $2n\alpha + (n - n\alpha) + (3n - 3n\alpha) = 2n(2-\alpha)$

Le frazioni molari delle specie chimiche saranno pertanto

$$\chi_{N_2} = \frac{n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} = \frac{(1-\alpha)}{2(2-\alpha)} \qquad \chi_{H_2} = \frac{3n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} = \frac{3(1-\alpha)}{2(2-\alpha)} \qquad \chi_{NH_3} = \frac{2n\alpha}{2n(2-\alpha)} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)}$$

e le loro pressioni parziali all'equilibrio

$$p_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot p_{tot} = \frac{(1-\alpha)}{2(2-\alpha)} \cdot p_{tot} \qquad p_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot p_{tot} = \frac{3(1-\alpha)}{2(2-\alpha)} \cdot p_{tot} \qquad p_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot p_{tot} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} \cdot p_{tot}$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio

$$k_p = \frac{\left(p_{NH_3}\right)^2}{p_{N_2} \cdot \left(p_{H_2}\right)^3} = \frac{\dfrac{\alpha^2}{(2-\alpha)^2} \cdot P_{tot}^2}{\dfrac{(1-\alpha) \cdot P_{tot}}{2(2-\alpha)} \cdot \dfrac{27(1-\alpha)^3 \cdot P_{tot}^3}{8(2-\alpha)^3}} = \frac{16}{27} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (2-\alpha)^2}{(1-\alpha)^4} \cdot \frac{1}{P_{tot}^2}$$

la quale, ponendo $x = (1 - \alpha)$, viene convenientemente trasformata in

$$k_p = \frac{16}{27} \cdot \frac{(1-x)^2}{x^4} \cdot \frac{1}{P_{tot}^2}$$

dalla quale si ricava facilmente l'incognita x

$$x = \frac{1}{\left(\sqrt{\dfrac{27 \cdot k_p}{16}} \cdot p_{tot} + 1\right)^{1/2}} = 1-\alpha$$

e dunque la resa α vale

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\left(\sqrt{\dfrac{27 \cdot k_p}{16}} \cdot p_{tot} + 1\right)^{1/2}}$$

Calcoliamo ora la resa alla pressione di 10 atm e di 250 atm

$$\alpha_{10atm} = 1 - \frac{1}{\left(\sqrt{\dfrac{27 \cdot 4,51 \cdot 10^{-5}}{16}} \cdot 10 + 1\right)^{1/2}} = 0,0410 = 4,10\%$$

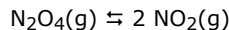
$$\alpha_{250atm} = 1 - \frac{1}{\left(\sqrt{\dfrac{27 \cdot 4,51 \cdot 10^{-5}}{16}} \cdot 250 + 1\right)^{1/2}} = 0,4393 = 43,93\%$$

calcoliamo infine la frazione molare di ammoniaca presente alla pressione di 10 atm e di 250 atm

$$\chi_{NH_3}^{10atm} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} = \frac{0,041}{(2-0,041)} = 0,0209 = 2,09\%$$

$$\chi_{NH_3}^{250atm} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} = \frac{0,4393}{(2-0,4393)} = 0,2815 = 28,15\%$$

Esempio 3
Alla temperatura di 50°C l'ipoazotide, in equilibrio con il biossido di azoto

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$$

presenta un grado di decomposizione α = 0,360. Sapendo che la pressione totale della miscela gassosa all'equilibrio è di 260 mm Hg, calcolare il grado di dissociazione alla pressione totale di equilibrio di 152 mm Hg

Se indichiamo con n il numero di moli iniziali di N_2O_4 introdotte nel recipiente, le moli all'equilibrio possono essere espresse in funzione di α. All'equilibrio si decompongono infatti $n\alpha$ moli di N_2O_4 e si formano $2n\alpha$ moli di NO_2. E quindi
moli di N_2O_4 all'equilibrio = $n - n\alpha$
moli di NO_2 all'equilibrio = $2n\alpha$
moli totali all'equilibrio = $n - n\alpha + 2n\alpha = n + n\alpha = n(1 + \alpha)$
Con questi dati possiamo calcolare le frazioni molari dei due gas all'equilibrio

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{totali}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \text{e} \quad \chi_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{totali}} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio per la Kp in funzione delle pressioni parziali dei due gas all'equilibrio, espresse come prodotto della pressione totale della miscela per la frazione molare di ciascun componente (legge di Dalton delle miscele gassose)

$$K_P = \frac{\left(p_{NO_2}\right)^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(p_{tot} \cdot \chi_{NO_2}\right)^2}{p_{tot} \cdot \chi_{N_2O_4}} = \frac{p_{tot} \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2}{\chi_{N_2O_4}}$$

esprimiamo le frazioni molari in funzione del grado di decomposizione α e la pressione totale della miscela all'equilibrio in atmosfere (260 mm Hg = 260/760 atm)

$$K_P = \frac{p_{tot} \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2}{\chi_{N_2O_4}} = \frac{p_{tot} \cdot \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p_{tot} \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

sostituiamo i valori e calcoliamo Kp

$$K_P = p_{tot} \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{260}{760} \cdot \frac{4 \cdot (0,63)^2}{1-(0,63)^2} = 0,90$$

Ora esplicitiamo il grado di decomposizione α
Dalla relazione

$$K_P = p_{tot} \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

dopo opportuni passaggi si ottiene

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{\frac{4p_{tot}}{K_P} + 1}}$$

Sostituendo alla pressione totale di equilibrio della miscela la nuova pressione di 152 mm Hg, pari a 152/760 = 0,2 atm. otteniamo

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{\frac{4p_{tot}}{K_P}+1}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4\cdot 0,2}{0,9}+1}} = 0,727 = 72,7\%$$

Diminuendo dunque la pressione totale all'equilibrio (da 260 mm Hg a 152 mm Hg) il grado di decomposizione dell'ipoazotide aumenta dal 63,0% al 72,7% (secondo quanto previsto dal principio di Le Chatelier, al diminuire della pressione l'equilibrio si sposta verso il lato dove sono presenti un maggior numero di moli gassose. In questo caso verso destra.)

3) *Variazione della temperatura*

In base al principio di Le Chatelier una reazione reagisce ad un aumento di temperatura modificando le condizioni di equilibrio al fine di rendere minimo l'effetto dell'apporto di calore.
Lo spostamento sarà quindi differente a seconda che la reazione sia esotermica o endotermica.
Per prevedere in modo semplice le variazioni dell'equilibrio è possibile trattare il calore di reazione come un reagente nelle reazioni endotermiche e come un prodotto di reazione nelle reazioni esotermiche.

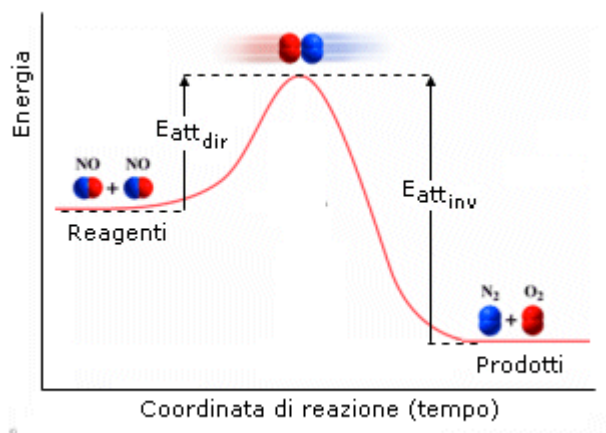
reazione endotermica $\quad A + B + \text{calore} \rightleftarrows C + D$

reazione esotermica $\quad A_1 + B_1 \rightleftarrows C_1 + D_1 + \text{calore}$

- In tal modo se aumentiamo la temperatura, fornendo calore ad una reazione endotermica, la reazione si sposterà verso i prodotti di reazione, poiché in tal modo il calore fornito viene assorbito per formare i composti più energetici. Se aumentiamo invece la temperatura in una reazione esotermica, l'equilibrio si sposta, per lo stesso motivo, verso i reagenti.

- Una diminuzione di temperatura sposta invece i due equilibri in senso opposto, verso il lato in cui compare il calore. In tal modo la reazione si oppone alla diminuzione di temperatura producendo calore.

Le variazioni di temperatura modificano anche il valore della costante di equilibrio, la quale assumerà pertanto valori più elevati se l'equilibrio si sposta verso destra e valori minori se l'equilibrio si sposta verso sinistra.

Tale comportamento può essere interpretato ricordando che la costante di equilibrio si ottiene come rapporto tra le costanti di velocità della reazione diretta e della reazione inversa.
Nel grafico che segue si può osservare come in una reazione esotermica l'energia di attivazione della reazione diretta è maggiore dell'energia di attivazione della reazione inversa.
Come abbiamo già avuto modo di dire, quanto più elevata è l'energia di attivazione tanto più sensibile risulta la velocità di una reazione agli aumenti di temperatura. Per questo motivo un aumento di temperatura accelera maggiormente la reazione inversa (con grande E_{att}) della reazione diretta (con piccola E_{att}). Ciò implica che k_{inv} aumenta di più di k_{dir} ed il loro rapporto (k_c) a temperature maggiori risulta pertanto più piccolo.

Molto spesso è necessario scegliere con grande attenzione le condizioni in cui far avvenire una reazione, poiché facendo variare certi parametri possono ottenersi benefici in termini di resa di una reazione, pagandoli però in termini di velocità. Un tipico esempio di quanto affermato è il *processo Haber-Bosch* per la produzione dell'ammoniaca, a partire da idrogeno e azoto gassosi

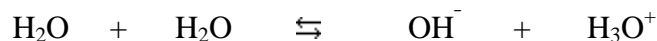
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} + 46\ kJ/mol$$

Come si può osservare il processo è esotermico e se vogliamo aumentare la resa di ammoniaca dobbiamo lavorare a basse temperature per spostare l'equilibrio verso destra. In tal modo però la velocità di reazione diventa talmente bassa da risultare economicamente inaccettabile. Aumentando la temperatura aumenta la velocità di reazione, ma l'equilibrio si sposta verso sinistra e la resa in ammoniaca diminuisce drasticamente. La soluzione, proposta da Haber, consiste nel mantenere elevata la temperatura per consentire una velocità di reazione accettabile e di spostare l'equilibrio verso destra, per aumentare la resa, lavorando a pressioni elevate (la reazione si svolge infatti in fase gassosa ed i prodotti di reazione sono presenti con un numero di moli inferiore rispetto ai reagenti).

16 Equilibri di dissociazione ionica

16.1 Il prodotto ionico dell’acqua

L'acqua pura presenta una piccolissima percentuale di molecole dissociate in ioni H^+ e ioni OH^- secondo il seguente equilibrio (**autoprotolisi** o **autoionizzazione)**

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows OH^- + H_3O^+$$

L’equilibrio viene tuttavia descritto in modo semplificato considerando solo la molecola d’acqua che si dissocia e non quella che forma il legame dativo con lo ione H^+ per dare lo ione ossonio H_3O^+

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Anche per tale reazione di dissociazione è possibile calcolare una costante di equilibrio che, alla temperatura di 25°C, vale

$$k = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8\cdot 10^{-16}$$

Dal valore della costante di dissociazione deduciamo che l'equilibrio è fortemente spostato verso sinistra. Per questo motivo, possiamo ritenere trascurabile la frazione x di molecole d'acqua che si dissociano rispetto all'acqua indissociata, e considerare la concentrazione di quest'ultima pari alla concentrazione dell'acqua pura.

$$k = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{x^2}{[H_2O]_{iniz} - x} \approx \frac{x^2}{[H_2O]_{iniz}}$$

La concentrazione dell'acqua pura è ovviamente una costante e vale

$$[H_2O] = \frac{n}{V} = \frac{W/P_M}{V} = \frac{1000/18}{1} = 55{,}55 mol/L$$

Si conviene pertanto di inglobare la concentrazione dell'acqua nella costante di dissociazione, ottenendo

$$\mathrm{k_w} = \mathrm{k}\cdot[\mathrm{H_2O}] = [\mathrm{H^+}]\cdot[\mathrm{OH^-}] = \mathrm{x}^2$$

La nuova costante k_w è detta *prodotto ionico dell'acqua* e vale

$$\mathrm{k_w} = \mathrm{k}\cdot[\mathrm{H_2O}] = 1{,}8\cdot 10^{-16}\cdot 55{,}55 = 10^{-14}$$

Poiché nell'acqua pura le uniche molecole che si dissociano sono ovviamente quelle dell'acqua e ogni molecola d'acqua che si dissocia produce uno ione H^+ ed uno ione OH^-, è evidente che le due specie ioniche dovranno trovarsi nell'acqua in numero uguale, dovranno cioè possedere la stessa concentrazione. Risulta pertanto evidente che la loro concentrazione dovrà essere pari a

$$x = \left[H^+\right] = \left[OH^-\right] = \sqrt{k_w} = 10^{-7}\, mol/L$$

10^{-7} è evidentemente anche il numero di moli di acqua che si dissociano in un litro d'acqua. Possiamo pertanto calcolare il suo grado di dissociazione

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}} = \frac{10^{-7}}{55{,}55} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$$

il che significa che nell'acqua pura a 25°C si dissociano circa 2 molecole d'acqua su 1 miliardo.

Le soluzioni in cui $\left[H^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7}\, mol/L$ sono dette ***neutre***

Le soluzioni in cui $\left[H^+\right] > \left[OH^-\right]$ sono dette ***acide***

Le soluzioni in cui $\left[H^+\right] < \left[OH^-\right]$ sono dette ***basiche***

Si tenga comunque presente che la reazione di dissociazione dell'acqua è una reazione endotermica e quindi, in base al principio di Le Chatelier, la k_w aumenta all'aumentare della temperatura. Così a temperature maggiori di 25°C la neutralità si raggiunge per concentrazioni degli ioni H^+ e OH^- leggermente superiori di 10^{-7} mol/L ($\left[H^+\right] = \left[OH^-\right] > 10^{-7}\, mol/L$).

Poiché a Temperatura costante k_w è costante, si osservi come nel caso sia nota la $[H^+]$ rimanga univocamente determinata anche $[OH^-]$ e viceversa.

16.2 pH e pOH

Essendo $[H^+]$ e $[OH^-]$ espresse da valori molto piccoli risulta più comodo usare, per misurarle, una notazione logaritmica. Si conviene pertanto di esprimere la concentrazione degli ioni H^+ in termini di pH, il quale risulta definito tramite la seguente relazione:

$$pH = -\log_{10}\left[H^+\right] = \log_{10}\frac{1}{[H^+]}$$

In modo del tutto analogo si può definire come unità di misura della concentrazione degli ioni OH^- in una soluzione il pOH

$$pOH = -\log_{10}\left[OH^-\right] = \log_{10}\frac{1}{[OH^-]}$$

Tra pH e pOH esiste una semplice relazione che possiamo ottenere calcolando il logaritmo negativo di entrambi i membri del prodotto ionico dell'acqua

$$-\log_{10}\left(\left[H^+\right]\cdot\left[OH^-\right]\right) = -\log_{10}\left(10^{-14}\right)$$

da cui

$$-\log_{10}\left[H^+\right] - \log_{10}\left[OH^-\right] = pH + pOH = 14$$

La somma del pH e del pOH è sempre uguale a 14

Poiché nelle soluzioni neutre $\left[H^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7}\, mol/L$, allora per esse vale anche pH = pOH = 7

Costruiamo ora una tabella che metta in relazione il valore delle concentrazioni degli ioni H^+ e degli ioni OH^- con i valori del pH e del pOH

$[H^+]$	**pH**	$[OH^-]$	**pOH**
10^{-15}	**15**	10^{1}	**-1**
10^{-14}	**14**	10^{0}	**0**
10^{-13}	**13**	10^{-1}	**1**
10^{-12}	**12**	10^{-2}	**2**
10^{-11}	**11**	10^{-3}	**3**
10^{-10}	**10**	10^{-4}	**4**
10^{-9}	**9**	10^{-5}	**5**
10^{-8}	**8**	10^{-6}	**6**
10^{-7}	**7**	10^{-7}	**7**
10^{-6}	**6**	10^{-8}	**8**
10^{-5}	**5**	10^{-9}	**9**
10^{-4}	**4**	10^{-10}	**10**
10^{-3}	**3**	10^{-11}	**11**
10^{-2}	**2**	10^{-12}	**12**
10^{-1}	**1**	10^{-13}	**13**
10^{0}	**0**	10^{-14}	**14**
10^{1}	**-1**	10^{-15}	**15**

Come si può notare il pH può assumere anche valori negativi e valori superiori a 14. Si tratta comunque di casi piuttosto rari con concentrazioni di ioni H^+ eccezionalmente basse o elevate.

Si noti inoltre come, essendo la scala del pH una scala logaritmica, ogni grado di pH corrisponde ad una variazione nella concentrazione degli ioni H^+ pari a 10 volte. Così una soluzione a pH 2 presenta una concentrazione degli ioni H^+ 1000 volte maggiore di una soluzione a pH 5.

16.3 Calcolo del pH

16.3.1 Calcolo pH per acidi e basi forti

Il calcolo del pH per soluzioni contenenti acidi e basi forti non presenta difficoltà, se naturalmente si conosce la concentrazione iniziale della soluzione. Infatti, poiché gli acidi e le basi forti in acqua sono completamente dissociati, la concentrazione degli ioni H^+ (per gli acidi) e degli ioni OH^- (per le basi) risultano uguali alla concentrazione iniziale.

Esempi

- Calcolare il pH di una soluzione 10^{-3} M di HCl.

Poiché l'acido cloridrico è un acido forte esso è completamente dissociato in 10^{-3} mol/L di ioni H^+ e 10^{-3} mol/L di ioni Cl^-. Il pH sarà pertanto pari a

$$pH = -\log\left[H^+\right] = -\log 10^{-3} = 3$$

- Calcolare il pH di una soluzione $3 \cdot 10^{-5}$ M di NaOH

Poiché l'idrossido di sodio è una base forte esso è completamente dissociato in $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L di ioni OH^- e $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L di ioni Na^+. Il pH sarà pertanto pari a

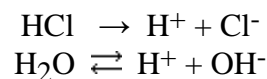
$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 - \left(-\log\left[\mathrm{OH}^-\right]\right) = 14 - \left(-\log 3 \cdot 10^{-5}\right) = 14 - 4{,}52 = 9{,}48$$

- Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-4}$ M di $Ba(OH)_2$
Poiché l'idrossido di bario si dissocia completamente in uno ione Ba^{2+} e 2 ioni OH^-, in tal caso la concentrazione finale degli ioni OH^- sarà doppia della concentrazione iniziale dell'idrossido e pari a 10^{-3} mol/L. La concentrazione degli ioni H^+ sarà quindi pari a 10^{-11} ed il pH uguale a 11.

16.3.2 pH in soluzioni molto diluite di acidi (e basi) forti

Proviamo a calcolare il pH di una soluzione 10^{-7} M di HCl. Applicando quanto detto in precedenza il pH dovrebbe essere pari a 7. Si arriva cioè al risultato assurdo e paradossale che una soluzione che contiene un acido forte (per quanto molto diluito) è neutra.

In effetti quando la concentrazione di un acido o di una base forte scende sotto le 10^{-6} mol/L non è più possibile trascurare gli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua, che, per l'acqua pura sappiamo essere 10^{-7} mol/L .
E' quindi necessario in questo caso prendere in considerazione contemporaneamente i due equilibri e sommare gli ioni H^+ provenienti dall'acido e quelli provenienti dall'acqua

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Naturalmente non è possibile semplicemente sommare i 10^{-7} ioni H^+ provenienti dall'acido con i 10^{-7} ioni H^+ provenienti dall'acqua pura, infatti mentre l'acido forte rimane completamente dissociato, l'acqua, in presenza dei 10^{-7} ioni H+ provenienti dall'acido, sposta il suo equilibrio verso sinistra, in risposta all'aumentata concentrazione di uno dei suoi prodotti di reazione (H^+). L'apporto di ioni H^+ dell'acqua sarà dunque minore di 10^{-7} mol/L.
Se indichiamo con x gli ioni OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua, gli ioni H^+ complessivamente in soluzione saranno dati da x ioni provenienti dall'acqua più 10^{-7} ioni provenienti dall'acido. Poiché tali concentrazioni devono soddisfare al prodotto ionico dell'acqua potremo scrivere

$$kw = 10^{-14} = \left[H^+\right] \cdot \left[OH^-\right] = \left(x + 10^{-7}\right) \cdot x$$

risolvendo l'equazione di 2° grado si ottiene

$x = [OH^-] = 6{,}18 \cdot 10^{-8}$ mol/L $\qquad [H^+] = x + 10^{-7} = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$

ed il pH risulta perciò pari a

$$pH = -\log_{10}\left[H^+\right] = -\log_{10}\left(1{,}62 \cdot 10^{-7}\right) = 6{,}79$$

Lo stesso risultato poteva essere ottenuto impostando un sistema di due equazioni con incognite $[OH^-]$ e $[H^+]$.

$$\begin{cases} \left[H^+\right] \cdot \left[OH^-\right] = k_w \\ \left[H^+\right] = \left[OH^-\right] + \left[Cl^-\right] \end{cases}$$

dove la prima equazione è la condizione di equilibrio per la reazione di dissociazione dell'acqua (*prodotto ionico*) e la seconda è la cosiddetta *condizione di elettroneutralità*, per cui la soluzione deve essere complessivamente neutra e la somma delle cariche positive deve sempre essere pari alla somma delle cariche negative (**bilancio di carica**). Si osservi che $[Cl^-]$ non è un'incognita, ma vale in questo caso 10^{-7} mol/L derivando dalla completa dissociazione dell'acido. Dunque, per un acido forte di concentrazione C_A, il sistema diventa

$$\begin{cases} [H^+]\cdot[OH^-] = k_w \\ [H^+] = [OH^-] + C_A \end{cases}$$

esplicitando $[OH^-]$ dalla prima equazione e sostituendo nella seconda si ottiene

$$[H^+] = \frac{k_w}{[H^+]} + C_A$$

e, riordinando

$$[H^+]^2 - C_A[H^+] - k_w = 0$$

un'equazione di secondo grado che ci fornisce, nota la concentrazione iniziale C_A, la concentrazione di ioni H^+ di una soluzione qualsiasi di un'acido forte. Risolvendo rispetto alla $[H^+]$ si ottiene la seguente formula.

$$[H^+] = \frac{\sqrt{C_A^{\,2} + 4K_w} + C_A}{2}$$

mentre per una **base forte diluita** di concentrazione C_B il sistema di equazioni è

$$\begin{cases} [H^+]\cdot[OH^-] = k_w \\ [H^+] + C_B = [OH^-] \end{cases}$$

ed esplicitando $[OH^-]$ dalla prima equazione e sostituendo nella seconda

$$[H^+] + C_B = \frac{k_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 + C_B[H^+] - k_w = 0$$

un'equazione di secondo grado la cui formula risolutiva è

$$[H^+] = \frac{\sqrt{C_B^{\,2} + 4K_w} - C_B}{2}$$

16.3.3 pH in soluzioni di acidi e basi deboli: k_a e k_b (pk_a e pk_b)

Per il calcolo del pH di soluzioni di acidi e basi deboli non è sufficiente conoscere la loro concentrazione iniziale, in quanto gli acidi deboli non sono completamente dissociati in soluzione acquosa. Per determinare che concentrazione assumeranno gli ioni H^+ (o OH^-) è quindi necessario conoscere anche il valore della costante dell'equilibrio di dissociazione o costante di dissociazione.

Per un generico acido monoprotico HA, l'equilibrio di dissociazione è

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

La costante di equilibrio, nota come costante di dissociazione acida (o kappa acida) $\mathbf{k_a}$, vale

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

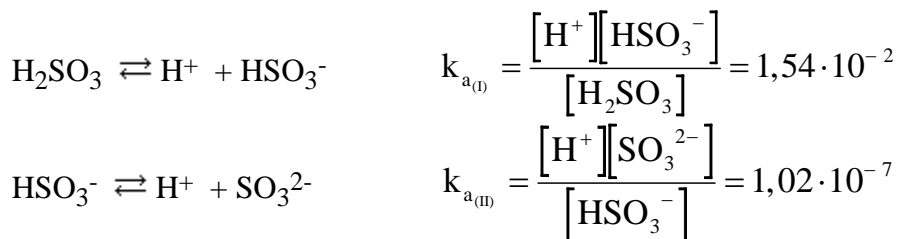
In analogia con la definizione di pH, anche per la costante di dissociazione acida si utilizza il pk_a.

$$pka = -\log_{10}(k_a)$$

Per gli acidi deboli poliprotici vi sono naturalmente tante costanti di dissociazione quanti sono gli atomi di idrogeno dissociabili (costante di prima dissociazione $k_{a_{(I)}}$, costante di seconda dissociazione $k_{a_{(II)}}$, etc)

Ad esempio per l'acido solforoso a 25°C si ha

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \qquad k_{a_{(I)}} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,54 \cdot 10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \qquad k_{a_{(II)}} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 1,02 \cdot 10^{-7}$$

Naturalmente l'acido cede più facilmente il primo ione H^+, mentre il secondo ione H^+, che deve abbandonare uno ione negativo ed è quindi trattenuto con maggior forza, si separa con maggior difficoltà.

A conferma di quanto detto si può notare come nell'esempio riportato il valore di $k_{a_{(II)}}$ sia molto minore del valore di $k_{a_{(I)}}$. Il primo equilibrio di dissociazione è quindi più spostato verso destra del secondo.
Si tratta di un comportamento generale. Tutti gli acidi deboli poliprotici presentano infatti valori decrescenti per le costanti di dissociazione successive alla prima.

Quanto detto per gli acidi deboli vale anche per le basi deboli. Ad esempio per una generica base BOH, l'equilibrio di dissociazione è

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

La costante di equilibrio, nota come costante di dissociazione basica (o kappa basica) $\mathbf{k_b}$, vale

$$k_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Naturalmente anche per le basi deboli vi possono essere tante k_b quanti sono i gruppi ossidrili dissociabili. Ovviamente, anche la costante di dissociazione basica può essere espressa come pk_b.

$$pkb = -\log_{10}(k_b)$$

Il valore assunto dalla costante di dissociazione è utilizzato come una *misura della forza di un acido (o di una base)*, in quanto è indipendente dalla concentrazione iniziale dell'elettrolita. Possiamo in altre parole affermare che un acido (o una base) è tanto più debole quanto più basso è il valore della sua costante di dissociazione.

Ad esempio l'acido ipocloroso, HClO (k_a = 2,95·10^{-8}) è più debole dell'acido fluoridrico HF (k_a = 3,53·10^{-4}).

Il grado di dissociazione α di un acido (o di una base) non può essere usato come misura della sua forza in quanto si può facilmente dimostrare che esso varia con la concentrazione iniziale.

Sia ad esempio HA un acido debole generico, k_a la sua costante di dissociazione e C_{iniz} la sua concentrazione iniziale. Se α è il suo grado di dissociazione, all'equilibrio si formeranno αC_{iniz} mol/l di ioni H^+ e αC_{iniz} mol/l di ioni A^-, mentre rimarranno indissociate (C_{iniz} - αC_{iniz}) mol/L di HA.
Riportiamo quanto detto in una tabella

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
HA	C_{iniz}	$C_{iniz} - \alpha\, C_{iniz}$
H^+	0	$\alpha\, C_{iniz}$
A^-	0	$\alpha\, C_{iniz}$

Se riportiamo ora i valori di equilibrio in funzione di k_a, otteniamo

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha \cdot C_{iniz})^2}{C_{iniz} - \alpha \cdot C_{iniz}} = \frac{\alpha^2 C_{iniz}}{1-\alpha}$$

Da tale relazione (**legge di diluizione di Ostwald**) si deduce facilmente che, essendo k_a costante, al diminuire della concentrazione iniziale il grado di dissociazione α deve aumentare. In altre parole anche un acido debole, se molto diluito, può essere quasi completamente dissociato. Tutti gli elettroliti tendono a dissociarsi completamente quando la concentrazione tende a zero.

Naturalmente il fatto che un acido debole a concentrazioni molto basse sia molto dissociato non significa che in tali condizioni diventi forte. Infatti a basse concentrazioni dell'acido anche gli ioni H^+ che si producono sono complessivamente molto pochi ed il pH rimane sempre molto vicino a 7.

Calcoliamo ad esempio il pH ed il grado di dissociazione di una soluzione 1M e di una soluzione 10^{-2} M di acido fluoridrico (k_a = 3,53·10^{-4}).

L'acido fluoridrico è un acido debole e si dissocia secondo il seguente equilibrio

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

Se poniamo pari ad x il numero di mol/l di HF che si dissociano, possiamo costruire la seguente tabella delle concentrazioni iniziali e delle concentrazioni di equilibrio

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
HF	1	1 - x
H^+	0	x
F^-	0	x

Poniamo ora le concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di x, in relazione con la k_a

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[F^-]}{[HF]} = 3{,}53\cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{1-x}$$

Risolvendo rispetto ad x si ottiene

$$[H^+] = x = 1{,}86\cdot 10^{-2}\ \text{mol/l}$$

il pH vale

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1{,}86\cdot 10^{-2} = 1{,}73$$

mentre il grado di dissociazione risulta pari a

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}} = \frac{1{,}86\cdot 10^{-2}}{1} = 1{,}86\cdot 10^{-2}$$

Risultano quindi dissociate quasi *2 molecole ogni 100*.

Vediamo ora come varia il pH ed il grado di dissociazione diluendo la soluzione.
Se la concentrazione iniziale della soluzione è ora pari a 10^{-2} mol/L, la relazione di equilibrio diventa

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[F^-]}{[HF]} = 3{,}53\cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{10^{-2}-x}$$

Risolvendo rispetto ad x si ottiene

$$[H^+] = x = 1{,}71\cdot 10^{-3}\ \text{mol/l}$$

il pH vale

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1{,}71\cdot 10^{-3} = 2{,}77$$

mentre il grado di dissociazione risulta pari a

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}} = \frac{1{,}71\cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0{,}17$$

Risultano quindi dissociate quasi *2 molecole ogni 10*.
Diminuendo la concentrazione iniziale è dunque aumentata la percentuale di molecole che si dissociano. Nonostante questo il pH è aumentato, a dimostrazione del fatto che la seconda soluzione è meno acida della prima.

In generale per calcolare il grado di dissociazione è necessario risolvere la seguente equazione di secondo grado, che si ottiene riordinando la relazione di Ostwald

$$\frac{C}{k_a}\alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

dove si osserva che il grado di dissociazione dipende dal rapporto tra la concentrazione iniziale dell'acido e la sua costante di dissociazione. Riportiamo a titolo di esempio alcuni valori del grado di dissociazione in funzione del rapporto C/k_a.

C/k_a	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
α (%)	0.1	0.3	1	3	9	27	62	92	99	99.9

Si noti che se $C/k_a > 10^2$ il grado di dissociazione è inferiore al 10%. In questa condizione la quantità di acido che si dissocia può essere consideratata trascurabile rispetto alla quantità di acido iniziale.
Inoltre, poichè per $C/k_a > 10^2$ il grado di dissociazione **α** è molto inferiore all'unità, si avrà che $(1 - \alpha) \approx 1$ e la relazione di Ostwald può essere approssimata nel modo seguente

$$k_a = \frac{\alpha^2 C_{iniz}}{1-\alpha} \approx \alpha^2 C_{iniz}$$

Se ne deduce che, per $C/k_a > 10^2$ il grado di dissociazione **α** può essere stimato con la seguente relazione approssimata

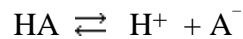
$$\alpha = \sqrt{\frac{k_a}{C_{iniz}}}$$

16.3.4 Metodo semplificato per il calcolo del pH di acidi e basi deboli

Anche nel caso degli acidi deboli, come abbiamo visto per gli acidi forti, possiamo evitare di tener conto dell'equilibrio dall'acqua nel calcolo del pH solo se l'acido produce una quantità di ioni H^+ sufficientemente elevata, da rendere trascurabili gli ioni H^+ generati dall'acqua . In generale gli ioni H^+ generati dall'acido dovrebbero almeno essere in quantità superiore od uguale a 10^{-6} mol/L ($[H^+]_{acido} \geq 10^{-6}$ M), in modo da poter trascurare i 10^{-7} mol/L generati dalla dissociazione dell'acqua.

Nel caso degli acidi forti era sufficiente che la concentrazione dell'acido fosse superiore a 10^{-6} mol/L. Ma nel caso di un acido debole non è possibile far riferimento solo alla sua concentrazione iniziale C poiché la quantità di ioni H^+ generati dipende anche dalla sua k_a.

Vediamo allora quali condizioni debbano essere soddisfatte per poter trascurare gli ioni H^+ generati dall'acqua.

Consideriamo il solito acido debole generico HA. L'equilibrio di dissociazione è

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

e la costante di equilibrio vale

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

Se poniamo pari ad x il numero di mol/L di HA che si dissociano, possiamo costruire la seguente tabella delle concentrazioni iniziali e delle concentrazioni di equilibrio

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
HA	C	C - x
H^+	0	x
A^-	0	x

Poniamo ora, come al solito, le concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di x, in relazione con la k_a

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C_{iniz} - x}$$

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che, nel caso in cui $\frac{C}{k_a} \geq 10^2$, l'acido risulta poco dissociato, presentando un grado di dissociazione $\alpha < 0.1$.

Questo significa che la quantità x di acido che si dissocia è piccola e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale C dell'acido (x << C). Possiamo allora ragionevolmente assumere che all'equilibrio la quantità (C – x) sia praticamente uguale a C

$$C - x \approx C$$

Trascurando dunque la x nella differenza a denominatore nella equazione di equilibrio, otterremo

$$k_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C - x} \approx \frac{x^2}{C}$$

$$x^2 - K_a C = 0$$

che ci permette di calcolare la concentrazione tramite la seguente relazione semplificata

$$x = [H^+] = \sqrt{k_a C}$$

Eseguendo il logaritmo decimale negativo di entrambi i membri si ha

$$pH = ½ (pk_a - logC)$$

e, per una base debole,

$$[OH^-] = \sqrt{k_b C}$$

$$pOH = ½ (pk_b - logC)$$

Osserviamo tuttavia che tale relazione fornisce risultati accettabili finchè $C \cdot k_a \geq 10^{-12}$.
Infatti, qualora il prodotto $C \cdot k_a$ risultasse inferiore a 10^{-12}, si otterrebbe una concentrazione di ioni H^+ (o OH^- per una base debole) inferiore a 10^{-6} e quindi non potremmo più trascurare gli ioni provenienti dalla dissociazione dell'acqua.

In generale è dunque possibile trascurare l'equilibrio dell'acqua ed usare tale metodo approssimato quando il prodotto tra la concentrazione iniziale e la costante di dissociazione dell'acido debole è superiore o uguale a 10^{-12} ed il rapporto tra la sua concentrazione iniziale e la sua costante di dissociazione è superiore o uguale a 10^2.

$$C \cdot k_a \geq 10^{-12} \qquad \frac{C}{k_a} \geq 10^2$$

Nella tabella seguente riportiamo il valore del pH calcolato per l'intervallo di valori di C e k_a all'interno del quale è possibile usare il metodo approssimato ($C \cdot k_a \geq 10^{-12}$ e $\frac{C}{k_a} \geq 10^2$).

In ogni casella compaiono 3 valori di pH calcolati rispettivamente

1) con l'equazione di terzo grado che tiene conto anche della dissociazione dell'acqua (valore esatto)
2) con l'equazione di secondo grado che trascura la dissociazione dell'acqua
3) con la relazione semplificata che trascura la x a denominatore nell'equazione di secondo grado

pH	Costante di dissociazione acida - K_a											
		10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
	1	1,02 1.02 1.00	1.51 1.51 1.50	2.00 2.00 2.00	2.50 2.50 2.50	3.00 3.00 3.00	3.50 3.50 3.50	4.00 4.00 4.00	4.50 4.50 4.50	5.00 5.00 5.00	5.50 5.50 5.50	6.00 6.00 6.00
	10^{-1}		2.02 2.02 2.00	2.51 2.51 2.50	3.00 3.00 3.00	3.50 3.50 3.50	4.00 4.00 4.00	4.50 4.50 4.50	5.00 5.00 5.00	5.50 5.50 5.50	6.00 6.00 6.00	
C mol/L	10^{-2}			3.02 3.02 3.00	3.51 3.51 3.50	4.00 4.00 4.00	4.50 4.50 4.50	5.00 5.00 5.00	5.50 5.50 5.50	6.00 6.00 6.00		
	10^{-3}				4.02 4.02 4.00	4.51 4.51 4.50	5.00 5.00 5.00	5.50 5.50 5.50	6.00 6.00 6.00			
	10^{-4}					5.02 5.02 5.00	5.51 5.51 5.50	6.00 6.00 6.00				
	10^{-5}						6.02 6.02 6.00					

Si noti come la relazione semplificata fornisca valori migliori quando il rapporto C/k_a è più elevato e quindi l'acido è meno dissociato (grado di dissociazione basso e quindi x molto piccola rispetto a C).

16.3.5 Calcolo del pH di acidi e basi deboli molto diluiti e/o molto deboli.

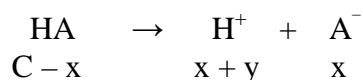
Quando un acido debole è molto diluito e/o molto debole non è possibile trascurare, nel calcolo del pH, la concentrazione degli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua.

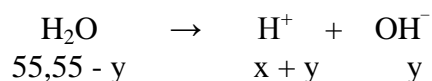
L'equilibrio dell'acido e dell'acqua si disturbano reciprocamente.
La quantità di acido che si dissocia è infatti inferiore rispetto a quel che avremo calcolato senza tener conto dell'acqua, a causa degli ioni H^+ prodotti dall'acqua che spostano verso sinistra l'equilibrio dell'acido.
In modo analogo l'acqua si dissocia meno per la presenza degli ioni H^+ generati dall'acido.

Il pH si calcola sommando gli ioni H^+ generati dall'acqua agli ioni H^+ generati dall'acido.

Indichiamo allora con x la concentrazione di ioni H^+ generati dall'acido e con y la concentrazione di ioni H^+ generati dall'acqua. La concentrazione totale di ioni H^+ sarà (x + y) e tale quantità dovrà soddisfare contemporaneamente l'equilibrio dell'acido e l'equilibrio dell'acqua.

Ora consideriamo un generico acido debole HA di concentrazione iniziale C e costante di dissociazione acida K_a. L'acido si dissocia, in presenza di y ioni H^+ dell'acqua, in x ioni H^+ ed x ioni A^-.
Scriviamo dunque l'equilibrio dell'acido riportando sotto ogni specie chimica le concentrazioni di equilibrio

$$\begin{array}{ccccc} HA & \rightarrow & H^+ & + & A^- \\ C - x & & x + y & & x \end{array}$$

Consideriamo ora l'equilibrio dell'acqua che si dissocia, in presenza degli x ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acido, in y ioni H^+ ed y ioni OH^-. Scriviamo dunque l'equilibrio dell'acqua riportando sotto ogni specie chimica le concentrazioni di equilibrio

$$H_2O \quad \rightarrow \quad H^+ \quad + \quad OH^-$$
$$55{,}55 - y \qquad\qquad x + y \qquad\qquad y$$

Scriviamo ora le rispettive relazioni di equilibrio, sostituendo opportunamente le concentrazioni di equilibrio

$$\textbf{1)} \quad k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{(x+y)\cdot x}{C-x}$$

$$\textbf{2)} \quad k_w = [H^+]\cdot[OH^-] = (x+y)\cdot y$$

Dalla relazione 2) ricaviamo il valore della $x = \frac{k_w}{y} - y$ che sostituiamo nella 1) ottenendo la seguente equazione di terzo grado in y

$$\textbf{3)} \quad k_a y^3 + (k_a C + k_w)y^2 - k_a k_w y - k_w{}^2 = 0$$

Calcoliamo ad esempio il pH di una soluzione 0.5 M di un acido debole con $k_a = 10^{-14}$.

l'equazione 3) fornisce $y = [H^+]_{acqua} = 8{,}1650\ 10^{-8}$ M
Si noti che l'acqua in assenza dell'acido produce una concentrazione di ioni H^+ pari a 10^{-7} mol/L, mentre qui, a causa della presenza dell'acido, ne produce solo $8{,}1650\ 10^{-8}$ mol/L

Ora usiamo il valore trovato della y per sostituirlo nella 2) e calcolare il valore della x (concentrazione di ioni H^+ generata dall'acido)

$$k_w = 10^{-14} = (x+y)\cdot y = (x + 8.165\cdot 10^{-8})\cdot 8.165\cdot 10^{-8}$$

da cui

$$x = [H^+]_{acido} = 4{,}0825 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Si noti che se avessimo calcolato la concentrazione di ioni H^+ generata dall'acido senza considerare l'acqua, utilizzando l'equazione di secondo grado, avremo trovato un valore superiore, pari a

$$x^2 + k_a x - k_a C = 0$$

$$x^2 + 10^{-14} x - 10^{-14} \cdot 0.5 = 0$$

$$x = [H^+] = 7{,}0711 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

L'acido si dissocia quindi meno di quanto farebbe in assenza degli ioni H^+ generati dall'acqua. Tuttavia se considerassimo solo gli ioni H^+ dell'acido commetteremmo in questo caso un errore. Si noti infatti come la concentrazione di ioni H^+ prodotta dall'acido sia dello stesso ordine di grandezza di quella proveniente dall'acqua. E dunque quest'ultima non possa essere trascurata.

La concentrazione totale di ioni H^+ è quindi pari a

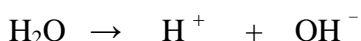
$$y + x = [H^+]_{acqua} + [H^+]_{acido} = 8{,}1650\ 10^{-8} + 4{,}0825\ 10^{-8} = 1.225\ 10^{-7} \text{ M}$$

che porta ad un **pH = 6.91**

Se avessimo considerato solo l'equilibrio dell'acido saremmo arrivati al risultato palesemente assurdo di un pH basico (pH = - log 7,0711 $\cdot 10^{-8}$ = **7.15**)

L'equazione 3) ci permette di calcolare in modo esatto la concentrazione di ioni H^+ generata dall'acido debole e di sommarla successivamente agli ioni H^+ prodotti dall'acqua per ottenere la concentrazione totale degli ioni H^+.
E' tuttavia possibile ricavare un'equazione che fornisca direttamente la concentrazione totale degli ioni H^+. Per trovarla riconsideriamo i due equilibri che dobbiamo analizzare e che si disturbano reciprocamente, quello dell'acido debole e quello dell'acqua.

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

Nei due equilibri compaiono le seguenti 4 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[HA]$ 4) $[A^-]$

Dobbiamo pertanto scrivere 4 equazioni indipendenti nelle 4 incognite.
La prima e la seconda equazione si ricavano dalle relazioni di equilibrio rispettivamente dell'acido e dell'acqua

$$\text{a)} \quad k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{b)} \quad k_w = [H^+]\cdot[OH^-]$$

la terza si ottiene dal bilancio delle cariche (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative)

$$\text{c)} \quad [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

la quarta si ricava infine dal bilancio di massa (il numero iniziale C di molecole dell'acido deve essere uguale alla somma delle molecole di acido indissociato HA e delle molecole di acido dissociato A^- all'equilibrio)

$$\text{d)} \quad C = [A^-] + [HA]$$

Ricaviamo ora $[HA] = C - [A^-]$ dalla relazione d) e sostituiamo nella relazione a)

$$\text{e)} \quad k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{C - [A^-]}$$

Ricaviamo $[A^-] = [H^+] - [OH^-]$ dalla relazione c) e sostituiamo nella e)

$$\text{f)} \quad k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{C - [A^-]} = \frac{[H^+]\cdot([H^+] - [OH^-])}{C - ([H^+ - [OH^-]])}$$

Si ricava infine $\left[OH^-\right]=\frac{k_w}{\left[H^+\right]}$ dalla relazione b) e si sostituisce nella f) che, riordinata, fornisce

$$4)\quad \left[H^+\right]^3+k_a\left[H^+\right]^2-\left(k_aC+k_w\right)\left[H^+\right]-k_ak_w=0$$

un'equazione di terzo grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ per una soluzione qualsiasi di un acido debole.

È evidente che risolvere un'equazione di terzo grado non è affatto una prospettiva allettante. Vediamo allora se è possibile sostituirla con metodi risolutivi più semplici, anche se, ovviamente, approssimati. Consideriamo i casi in cui non è applicabile il metodo semplificato e dunque in cui

$$C\cdot k_a < 10^{-12} \quad \text{e} \quad \frac{C}{k_a} < 10^2$$

Caso 1) Acidi debolissimi $K_a \leq 10^{-7}$ (e $C\cdot K_a < 10^{-12}$)

Consideriamo l'equazione risolutiva esatta di terzo grado (equazione 4) e dividiamola per la concentrazione degli ioni H^+, ottenendo

$$5)\quad \left[H^+\right]^2+k_a\left[H^+\right]-k_aC-k_w-\frac{k_ak_w}{\left[H^+\right]}=0$$

Verifichiamo ora come, nelle condizioni considerate ($K_a \leq 10^{-7}$), i termini $K_a\left[H^+\right]$ e $\frac{k_ak_w}{\left[H^+\right]}$ risultino entrambi più piccoli e quindi trascurabile rispetto al termine K_w.

Infatti, essendo la soluzione acida, si avrà $[H^+] > 10^{-7}$ ed essendo $K_a \leq 10^{-7}$ quindi $\frac{K_a}{\left[H^+\right]}<1$ dunque

$$\frac{k_ak_w}{\left[H^+\right]}<k_w$$

Inoltre, essendo $C\cdot K_a \leq 10^{-12}$, la concentrazione degli ioni H^+ deve essere non molto diversa da 10^{-7} per cui

$$K_a\left[H^+\right]\approx k_a\,10^{-7} < 10^{-14}$$

che è ciò che volevamo verificare.

Possiamo dunque trascurare i termini $K_a\left[H^+\right]$ e $\frac{k_ak_w}{\left[H^+\right]}$ e l'equazione 5) può quindi essere ridotta di grado. diventando

$$\left[H^+\right]^2-K_aC-K_w=0$$

e la concentrazione degli ioni H^+ è calcolabile con la seguente formula semplificata

$$\mathbf{6)}\quad \left[H^+\right]=\sqrt{K_aC+K_w}$$

Proviamo ad applicare tale formula risolutiva all'esempio precedente: una soluzione 0.5 M di un acido debole con $K_a = 10^{-14}$, che avevamo risolto utilizzando l'equazione di terzo grado ottenendo

$[H^+] = 1.225\ 10^{-7}$ M e **pH = 6.91**

In questo caso il prodotto $C \cdot K_a = 0.5\ 10^{-14}$ è inferiore a 10^{-12} Ciò significa che gli ioni H^+ generati dall'acqua non sono trascurabili rispetto a quelli prodotti dall'acido e non possiamo pertanto utilizzare la relazione semplificata $x = [H^+] = \sqrt{K_a C}$ (la quale fornirebbe $[H^+] = 7.07\ 10^{-8}$ M ed un pH = 7.15, basico!!).
Applicando invece la formula 6) otteniamo

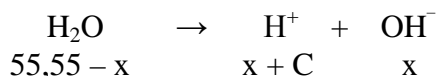
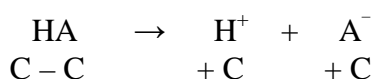
$$[H^+] = \sqrt{K_a C + K_w} = \sqrt{10^{-14} \cdot 0{,}5 + 10^{-14}}\ \ 1.225\ 10^{-7}\ \text{M} \quad \text{e} \quad \textbf{pH = 6.91}$$

Il medesimo risultato ottenuto con l'equazione di terzo grado!!! Non male.

Caso 2) Acidi deboli molto diluiti $K_a > 10^{-7}$ e $C \le 10^{-7}$

Per acidi così diluiti il grado di dissociazione risulta molto elevato. Se $K_a > 10^{-7}$ e $C \le 10^{-7}$ il rapporto C/ka risulta essere infatti inferiore all'unità ed il grado di dissociazione superiore al 70%. In queste condizioni l'acido, pur rimanendo un acido debole, può essere trattato come un acido forte completamente dissociato. Possiamo cioè calcolare come si comporta l'equilibrio dell'acqua in presenza di C ioni H^+ prodotti dall'acido debole completamente dissociato

HA	→	H^+	+	A^-
C – C		+ C		+ C

H_2O	→	H^+	+	OH^-
55,55 – x		x + C		x

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (x + C)\ x$$

$$x^2 + Cx - K_w = 0$$

e la concentrazione degli ioni H^+ è calcolabile con la seguente formula

$$[H^+] = \frac{\sqrt{C^2 + 4K_w} + C}{2}$$

3) Acidi deboli che non ricadono nei casi precedenti $K_a > 10^{-7}$ e $C > 10^{-7}$ (e $C/\cdot k_a < 10^2$)
Consideriamo il caso di un acido debole che non ricada nei casi precedenti (per i quali abbiamo già individuato una formula risolutiva semplificata).

Consideriamo ancora l'equazione risolutiva esatta di terzo grado (equazione 4) divisa per la concentrazione degli ioni H^+

$$[H^+]^2 + k_a[H^+] - k_a C - k_w - k_a \frac{k_w}{[H^+]} = 0$$

è possibile verificare come, nelle condizioni considerate il termine $K_a \frac{K_w}{[H^+]}$ risulti più piccolo e quindi trascurabile rispetto al termine $k_a C$.

Essendo infatti la soluzione acida, si avrà $[H^+] > 10^{-7}$, quindi $\frac{K_w}{[H^+]} < 10^{-7}$

Dunque, poiché per ipotesi C > 10^{-7} , allora $C > \frac{k_w}{[H^+]}$. Moltiplicando entrambi i membri della disuguaglianza per ka, otteniamo

$$k_a C > k_a \frac{k_w}{[H^+]}$$

che è quanto volevamo verificare

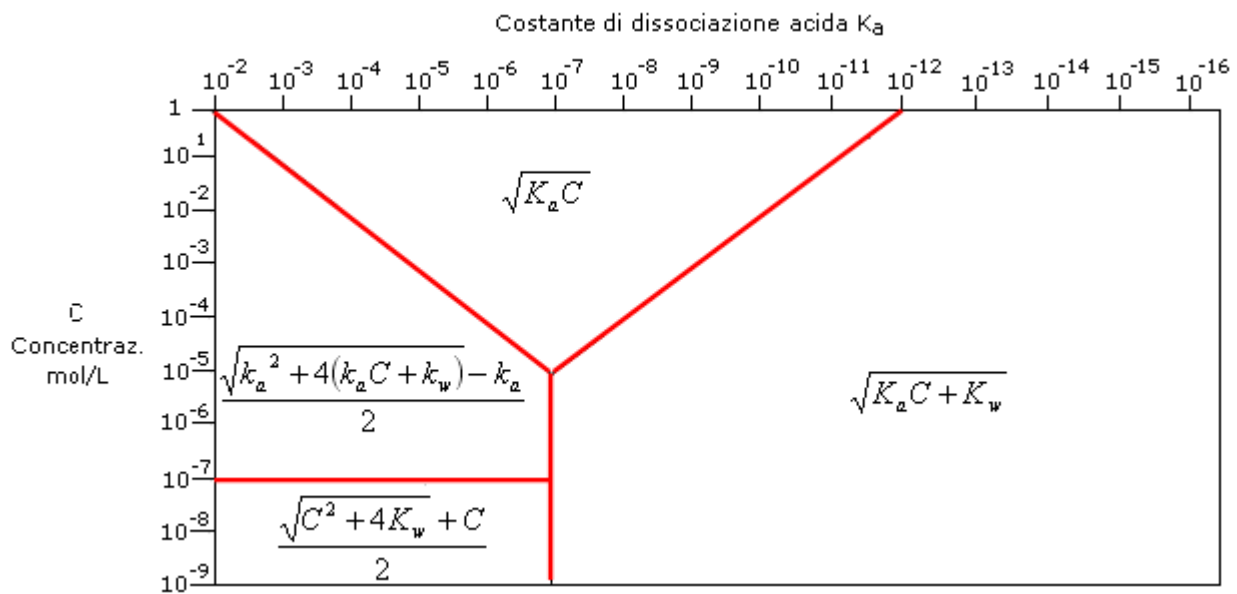
L'equazione può quindi essere ridotta di grado. diventando

$$[H^+]^2 + k_a[H^+] - k_a C - k_w = 0$$

e la concentrazione degli ioni H^+ è calcolabile con la seguente formula

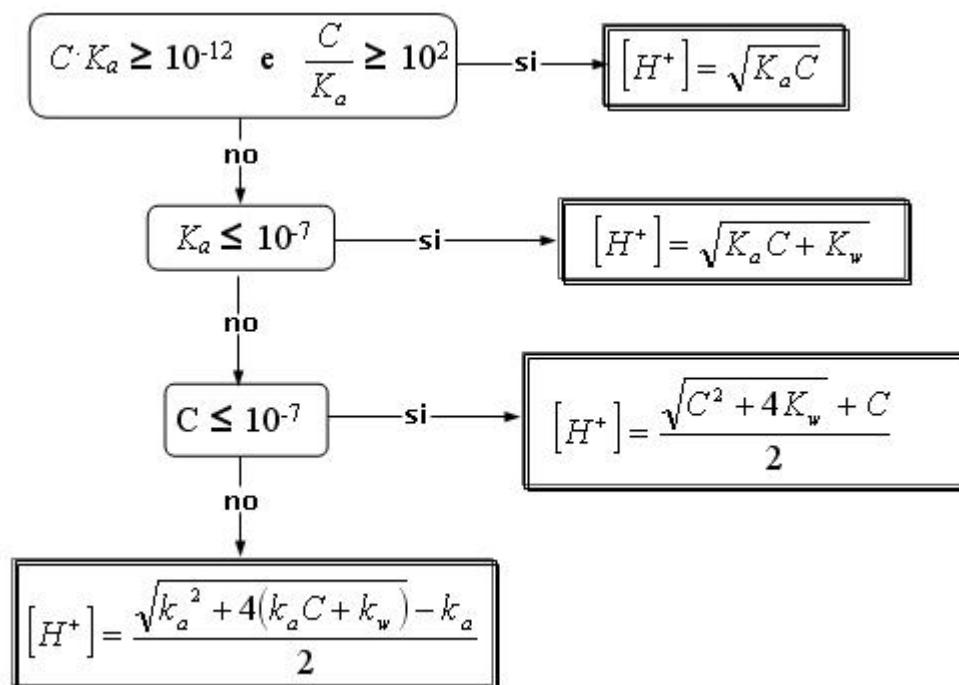
$$[H^+] = \frac{\sqrt{k_a^2 + 4(k_a C + k_w)} - k_a}{2}$$

Possiamo dunque utilizzare 4 formule risolutive approssimate che si applicano in condizioni diverse di concentrazione (C) e di forza (k_a) dell'acido.

Nello schema seguente vengono riportate le 4 formule risolutive per il calcolo della concentrazione degli ioni H^+ in funzione di C e k_a.

Riportiamo infine una tabella con alcuni valori di pH calcolati con le relazioni semplificate, confrontati con i valori esatti. In ogni casella è presente il vaore esatto (in nero sopra) ed il valore approssimato (in colore sotto)

pH	Costante di dissociazione acida - K_a														
CONCENTRAZIONE mol/L	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	10^{-15}	10^{-16}
1	1,02 1.00	1.51 1.50	2.00 2.00	2.50 2.50	3.00 3.00	3.50 3.50	4.00 4.00	4.50 4.50	5.00 5.00	5.50 5.50	6.00 6.00	6.48 6.48	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00
10^{-1}	1.57 1.57	2.02 2.00	2.51 2.50	3.00 300	3.50 3.50	4.00 4.50	4.50 4.50	5.00 5.00	5.50 5.50	6.00 6.00	6.48 6.48	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-2}	2.21 2.21	2.57 2.57	3.02 3.00	3.51 3.50	4.00 4.00	4.50 4.50	5.00 5.00	5.50 5.50	6.00 6.00	6.48 6.48	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-3}	3.04 3.04	3.21 3.21	3.57 3.57	4.02 4.00	4.51 4.50	5.00 5.00	5.50 5.50	6.00 6.00	6.48 6.48	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-4}	4.00 4.00	4.04 4.04	4.21 4.21	4.57 4.57	5.02 5.00	5.51 5.50	6.00 6.00	6.48 6.48	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-5}	5.00 5.00	5.00 5.00	5.04 5.04	5.21 5.21	5.57 5.57	6.02 6.00	6.49 6.49	6.85 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-6}	6.00 6.00	6.00 6.00	6.00 6.00	6.03 6.04	6.20 6.21	6.54 6.54	6.86 6.86	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-7}	6.79 6.79	6.79 6.79	6.79 6.79	6.79 6.79	6.82 6.79	6.90 6.85	6.98 6.98	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-8}	6.98 6.98	6.98 6.98	6.98 6.98	6.98 6.98	6.98 6.98	6.99 6.99	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00
10^{-9}	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00	7.00 7.00

Riassumendo

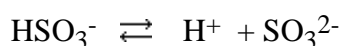
Per calcolare la concentrazione degli ioni H^+ di una soluzione di un acido debole monoprotico è possibile utilizzare una delle quattro seguenti formule semplificate in relazione ai valori che assumono la concentrazione C e la costante di dissociazione acida k_a.

16.3.6 pH in soluzioni di acidi e basi deboli poliprotici

Il calcolo del pH di acidi e basi deboli poliprotici, implicando più equilibri di dissociazione, ognuno caratterizzato da una propria costante di equilibrio, risulta essere più complesso. In generale è infatti necessario risolvere sistemi di più equazioni.

Molto spesso accade però che le costanti di dissociazione successive alla prima presentino valori molto minori. In tal caso è possibile dimostrare che *la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ dipende in pratica solo dal primo equilibrio*. Inoltre i calcoli per la determinazione di tutte le concentrazioni di equilibrio possono venire notevolmente semplificati considerando ciascun equilibrio di dissociazione separatamente ed in modo indipendente dagli altri.

Per esemplificare quanto affermato calcoliamo il pH di una soluzione 0,5 M di acido solforoso, sapendo che la costante di prima dissociazione è $k_{a_{(I)}} = 10^{-2}$, mentre la costante di seconda dissociazione vale $k_{a_{(II)}} = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$.
I due equilibri di dissociazione sono

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

Per risolvere correttamente il problema è necessario considerare contemporaneamente i due equilibri in quanto gli ioni H^+ prodotti dalla prima dissociazione tendono a spostare verso sinistra il secondo equilibrio e viceversa.

Chiamando x il numero di mol/L di acido solforoso che si dissociano nel primo equilibrio e y il numero di mol/L di HSO_3^- che si dissociano nel secondo equilibrio, avremo

per il primo equilibrio

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
H_2SO_3	0,5	0,5 - x
H^+	0	x + y
HSO_3^-	0	x - y

Infatti alle x mol/L di ioni H^+ prodotti dal primo equilibrio è necessario aggiungere le y mol/L di ioni H^+ prodotti dal secondo equilibrio, mentre alle x mol/L di anioni HSO_3^- prodotti dal primo equilibrio è necessario togliere le y mol/L che si dissociano nel secondo equilibrio.

per il secondo equilibrio

Specie	Concentrazioni iniziali	Concentrazioni all'equilibrio
HSO_3^-	0	x - y
H^+	0	x + y
SO_3^{2-}	0	y

Sarebbe quindi necessario risolvere il seguente sistema di equazioni, che garantisce che entrambe le condizioni di equilibrio siano contemporaneamente soddisfatte.

$$K_{a_{(I)}} = \frac{[H^+]\cdot[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{(x+y)\cdot(x-y)}{0{,}5-x}$$

$$K_{a_{(II)}} = \frac{[H^+]\cdot[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \frac{(x+y)\cdot y}{x-y}$$

La risoluzione risulta però lunga e laboriosa, generando tra l'altro un'equazione di grado superiore al secondo.
Nel caso si tenga conto anche dell'equilibrio di dissociazione dell'acqua la formula risolutiva esatta è

$$x^4 + k_1x^3 + (k_1k_2 - k_1C - K_w)x^2 - (2k_1k_2C + k_1k_w)x - k_1k_2k_w = 0$$

con x = $[H^+]$
mentre, se si trascura l'equilibrio di dissociazione dell'acqua, l'equazione si abbassa di un grado e si ha

$$x^3 + k_1x^2 + (k_1k_2 - k_1C)x - 2k_1k_2C = 0$$

In questo caso possiamo comunque risolvere il problema in modo approssimato poiché la costante di seconda dissociazione risulta essere di ben 5 ordini di grandezza inferiore della costante di prima dissociazione e possiamo quindi ragionevolmente ritenere che gli ioni H^+ prodotti dal secondo equilibrio siano trascurabili rispetto a quelli prodotti dal primo. E' possibile quindi considerare il primo equilibrio di dissociazione prevalente e procedere alla soluzione separata dei due equilibri.

Prendiamo dunque in considerazione il primo equilibrio come se non fosse presente il secondo

$$K_{a_{(I)}} = \frac{[H^+]\cdot[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{x^2}{0{,}5-x} = 10^{-2}$$

La soluzione dell'equazione di 2° grado ci fornisce il seguente valore

$$x = [H^+]_I = [HSO_3^-] = 6{,}59\cdot10^{-2}$$

Dove $[H^+]_I$ rappresenta la concentrazione di ioni H+ prodotti dalla prima dissociazione.
Utilizziamo ora la concentrazione di HSO_3^- trovata, come concentrazione iniziale per la seconda dissociazione e teniamo conto in questo caso che gli ioni H^+ provenienti dalla prima dissociazione spostano l'equilibrio verso sinistra

$$K_{a_{(II)}} = \frac{[H^+]\cdot[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \frac{(6{,}59\cdot10^{-2}+y)\cdot y}{6{,}59\cdot10^{-2}-y} = 2{,}6\cdot10^{-7}$$

Essendo la k_a estremamente piccola y avrà un valore che potrà essere tranquillamente trascurato sia nella somma a numeratore che nella differenza a denominatore. Otteniamo in tal modo il seguente risultato

$$y = [H^+]_{II} = [SO_3^{2-}] = 2{,}6\cdot10^{-7}$$

Come si può notare la concentrazione di ioni H^+ provenienti dalla seconda dissociazione è talmente bassa che, anche se sommata alla concentrazione degli ioni H^+ proveniente dalla prima dissociazione non ne modifica il valore

$$[H^+]_{tot} = [H^+]_{\mathbf{I}} + [H^+]_{\mathbf{II}} = x + y = 6{,}59 \cdot 10^{-2} + 2{,}6 \cdot 10^{-7} = 6{,}59 \cdot 10^{-2}$$

Possiamo inoltre verificare che gli ioni H^+ provenienti dalla seconda dissociazione sono in concentrazione talmente esigua da giustificare la trattazione separata del primo equilibrio. La loro presenza in soluzione sposta infatti l'equilibrio di prima dissociazione verso sinistra di una quantità assolutamente trascurabile.

In generale è possibile trattare gli equilibri separatamente, senza commettere grossi errori, quando le costanti di dissociazione differiscono di almeno 3 - 4 ordini di grandezza.

Naturalmente quando si considerano separatamente i due equilibri valgono tutte le considerazioni fatte per gli acidi deboli monoprotici.
Sarà dunque necessario scegliere la formula risolutiva semplificata più appropriata in relazione ai valori della concentrazione C e della costante di prima dissociazione acida k_{a1}.

Esempio
Calcoliamo $[H^+]$ di una soluzione 10^{-1} M di acido metasilicico H_2SiO_3 ($k_{a1} = 2\ 10^{-10}$, $k_{a2} = 1\ 10^{-12}$) e di una soluzione 10^{-5} M del medesimo acido.
Consideriamo solo l'equilibrio di prima dissociazione e verifichiamo le condizioni di applicabilità delle formule semplificate per gli acidi deboli monoprotici.

- Per la soluzione 10^{-1} M il prodotto $C \cdot K_{a1} = 2\ 10^{-11} > 10^{-12}$ ed il rapporto $\frac{C}{K_{a1}} = 5\ 10^8 > 10^2$. Possiamo dunque applicare la prima formula semplificata

$$\left[H^+\right] = \sqrt{K_{a1}C} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 4.47 \cdot 10^{-6}\, mol/L$$

- Per la soluzione 10^{-5} M il prodotto $C \cdot K_{a1} = 2\ 10^{-15} < 10^{-12}$ non possia mo dunque usare la prima formula semplificata $\left[H^+\right] = \sqrt{K_a C}$. Tuttavia, poiché $k_{a1} = 10^{-12} < 10^{-7}$ possiamo usare la seconda formula semplificata

$$\left[H^+\right] = \sqrt{K_{a1}C + k_w} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1} + 10^{-14}} = 1.09 \cdot 10^{-7}\, mol/L$$

16.4 Indicatori di pH

Il pH di una soluzione viene normalmente misurato tramite uno strumento detto *piaccametro*. Per ottenere una indicazione qualitativa del pH di una soluzione si usano particolari sostanze chimiche dette *indicatori*.

Un indicatore è generalmente costituito da un acido o da una base debole che assume un colore diverso in relazione al pH della soluzione.
Il valore del pH in corrispondenza del quale un indicatore cambia colore è detto *pH di viraggio*.

Usando un indicatore unico non è quindi possibile sapere qual è il pH di una soluzione, ma solo se la soluzione presenta un pH superiore o inferiore al pH di viraggio di quell'indicatore.

Per conoscere il valore approssimato del pH di una soluzione è necessario utilizzare una striscia di carta impregnata con più indicatori (*indicatore universale*), che assume diversi colori a seconda del pH.

Se indichiamo con HIn un generico indicatore costituito da un acido debole, il suo equilibrio di dissociazione sarà

$$HIn \rightleftarrows H^+ + In^-$$

La capacità dell'indicatore di assumere due diversi colori è legata al fatto che la forma indissociata HIn presenta un colore diverso dell'anione In^-.

L'equilibrio dell'indicatore si sposta per il principio di Le Chatelier verso destra o verso sinistra, facendo prevalere una delle due forme colorate sull'altra, a seconda che esso si trovi in presenza di una soluzione basica o acida.
Infatti se aumentiamo la $[H^+]$ l'equilibrio dell'indicatore tende a spostarsi verso sinistra e prevale HIn, mentre se diminuiamo la $[H^+]$ l'equilibrio si sposta verso destra e prevale In^-.

Così se l'indicatore viene posto in una **soluzione acida**, parte degli ioni H^+ presenti in soluzione reagiscono con gli ioni In^- per ridare la forma indissociata HIn e l'equilibrio dell'indicatore si sposta verso sinistra.

Mentre se l'indicatore viene posto in una **soluzione basica**, parte degli ioni OH^- presenti in soluzione si associano con gli ioni H^+ provenienti dalla dissociazione dell'indicatore per formare H_2O indissociata (l'equilibrio di dissociazione dell'acqua è infatti molto spostato verso sinistra) . La diminuzione degli ioni H+ costringe l'indicatore a dissociarsi ulteriormente ed il suo equilibrio si sposta verso destra.

Naturalmente il *punto di viraggio* viene raggiunto quando la concentrazione della specie indissociata HIn eguaglia la concentrazione dell'anione In^-.

punto di viraggio $[HIn] = [In^-]$

Il pH di viraggio è facilmente determinabile conoscendo il valore della costante di dissociazione dell'indicatore, infatti

$$k_{In} = \frac{[H^+] \cdot [In^-]}{[HIn]}$$

da cui

$$[H^+] = k_{In} \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

ricordando infine che al punto di viraggio $[HIn] = [In^-]$,

allora

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$$

e quindi

$$[H^+] = k_{In}$$

passando infine ai logaritmi, si dimostra che il ***pH di viraggio** è uguale al logaritmo negativo della costante di dissociazione dell'indicatore o pK*

$$pH = -\log_{10}\left[H^+\right] = -\log_{10}\left[H^+\right] = pK_{In}$$

Naturalmente se l'indicatore è una base debole sarà

$$\left[OH^-\right] = k_{In}$$

e

$$pH = 14 - pK_{In}$$

In realtà ciascun indicatore vira (cambia colore) in corrispondenza di un intervallo di pH necessario affinché l'occhio possa apprezzare il cambiamento di colore. L'occhio umano riesce infatti ad apprezzare il colore quando le due concentrazioni variano almeno di 10 volte.
Ad esempio per un generico indicatore acido HIn, il colore A predomina quando il rapporto $[In^-]/[HIn] < 1/10$ ed il colore B quando $[In^-]/[HIn] > 10$

L'intervallo di pH di viraggio di un indicatore sarà dunque pari a $pk_{ind} \pm 1$. Supponendo ad esempio di impiegare un indicatore acido con $k_a = 10^{-5}$, il viraggio del colore verrà apprezzato quando il pH varia tra 6 e 4 (**intervallo di viraggio** dell'indicatore). Infatti

- quando $[HIn] = 10\,[In^-]$ si avrà

$$pH = -\log_{10}\left(k_{In}\frac{\left[HIn\right]}{[In^-]}\right) = -\log_{10}\left(k_{In}\frac{10[In^-]}{[In^-]}\right) = -\log_{10}\left(k_{In}\cdot 10\right) = pk_{in} - 1$$

- quando $[In^-] = 10\,[HIn]$ si avrà

$$pH = -\log_{10}\left(k_{In}\frac{\left[HIn\right]}{[In^-]}\right) = -\log_{10}\left(k_{In}\frac{[HIn]}{10[HIn]}\right) = -\log_{10}\left(k_{In}\cdot 10^{-1}\right) = pk_{in} + 1$$

Indicatore	Intervallo di Viraggio (pH)	Colore	
		Forma acida	*Forma basica*
Blu timolo	1,2 – 2,8	Rosso	Giallo
	8,0 – 9,6	Giallo	Blu
Blu bromofenolo	3,0 – 4,6	Giallo	Blu
Metilarancio	3,1 – 4,4	Rosso	Giallo-rame
Rosso congo	3,0 – 5,0	Blu	Rosso
Verde di bromocresolo	3,9 – 5,6	Giallo	Blu
Rosso di metile	4,4 – 6,3	Rosso	Giallo
Bromocresolo porpora	5,2 – 6,8	Giallo	Porpora
Blu di bromotimolo	6,2 – 7,6	Giallo	Blu
Rosso fenolo	6,4 – 8,0	Giallo-arancio	Rosso
Cresolo porpora	7,6 – 9,2	Giallo	Rosso-porpora
Fenolftaleina	8,0 – 9,9	Incolore	Rosso
Timoftaleina	9,3 – 10,6	Incolore	Blu
Giallo di alizarina	10,1 – 12,0	Incolore	Violetto

16.5 Idrolisi salina ed equilibrio di idrolisi

Non tutte le soluzioni saline sono neutre. Si osserva infatti sperimentalmente che alcune soluzioni saline sono neutre, alcune basiche ed altre ancora acide.
Tale fenomeno è legato alla possibilità che alcuni ioni provenienti dalla dissociazione del sale reagiscano con l'acqua per ridare parzialmente l'acido o la base da cui è derivato il sale.

Tale reazione è detta di *idrolisi salina* e per questo motivo a volte l'idrolisi salina viene considerata come una reazione inversa della reazione di salificazione.
Naturalmente si distingue un'*idrolisi neutra*, un'*idrolisi basica* ed un'*idrolisi acida* in relazione al pH della soluzione salina.

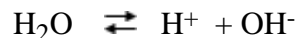
16.5.1 Idrolisi basica

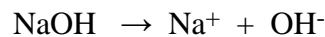
(*sale derivato da base forte ed acido debole*)
Si produce un'idrolisi basica quando viene sciolto in acqua un sale il cui anione deriva da un acido debole, mentre il catione metallico deriva da una base forte.
Prendiamo ad esempio l'ipoclorito di sodio NaClO, che deriva dall'acido ipocloroso HClO (acido debole con k_a piccola) e dall'idrossido di sodio NaOH (base forte con k_b elevata).

In soluzione acquosa l'ipoclorito è, come la maggior parte dei sali, completamente dissociato in ioni Na^+ e ioni ClO^-

$$NaClO \rightleftarrows Na^+ + ClO^-$$

E' necessario ora analizzare in che modo tali ioni interferiscano con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ora, mentre lo ione Na^+ non ha alcuna tendenza a riassociarsi con l'anione OH^- per dare l'idrossido di sodio indissociato, poiché NaOH è una base forte ed il suo equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra;

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

l'anione ClO^- presenta una grande tendenza a riassociarsi con gli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione dell'acqua per ridare l'acido ipocloroso, il cui equilibrio di dissociazione è invece fortemente spostato verso sinistra

$$H^+ + ClO^- \rightarrow HClO$$

Poiché dunque lo ione ipoclorito ruba ioni H^+ all'equilibrio di dissociazione dell'acqua, quest'ultima, per il principio di Le Chatelier, sposta il suo equilibrio verso destra producendo altri ioni H^+ e naturalmente altrettanti ioni OH^-. Naturalmente all'equilibrio, poiché gli ioni H^+ vengono assorbiti dall'acido ipocloroso che si riassocia, in soluzione rimarrà un eccesso di ioni OH^-.

Per calcolare il pH di tali soluzioni sarebbe necessario considerare congiuntamente i due equilibri che interferiscono, quello dell'acqua e quello dell'acido debole, in modo da soddisfare contemporaneamente le relative equazioni di equilibrio.

Se indichiamo con
y = la quantità di acqua che si dissocia liberando y mol/L di ioni OH^- e y mol/L di ioni H^+
x = la quantità di anione ipoclorito che si riassocia rubando x mol/L di ioni H^+ per formare x mol/L di acido indissociato
C = concentrazione iniziale del sale = concentrazione iniziale dell'anione ipoclorito

$$k_w = \left[H^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = (y-x)\cdot y$$

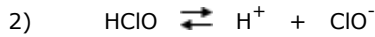
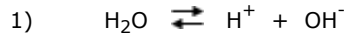
$$k_a = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[ClO^-\right]}{[HClO]} = \frac{(y-x)\cdot(C-x)}{x}$$

Le due equazioni formano un sistema che richiede la soluzione di un'equazione di grado superiore al secondo.

Soluzione esatta

Per calcolare il pH di tale soluzione sarebbe necessario tener conto simultaneamente dei seguenti due equilibri

1) $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

2) $HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$

Nei 2 equilibri compaiono le seguenti 4 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[HClO]$ 4) $[ClO^-]$

Dobbiamo pertanto scrivere 4 equazioni indipendenti nelle 4 incognite.
Le prime due equazione si ricavano dalle equazioni di equilibrio rispettivamente dell'acido e dell'acqua

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[ClO^-]}{[HClO]}$$

$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-]$$

la terza si ottiene dal **bilancio delle cariche** (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative)

$$[H^+]+[Na^+]=[ClO^-]+[OH^-]$$

la quale, ricordando che il sale è completamente dissociato e quindi $[Na^+] = C$, diventa

$$[H^+]+C=[ClO^-]+[OH^-]$$

la quarta si ricavano infine dal **bilancio di massa**. Ricordando che il sale è completamente dissociato in **C** mol/L di ipoclorito ClO^- e **C** mol/L di ioni sodio Na^+, dopo l'idrolisi la somma dell'acido indissociato che si forma e dell'anione residuo all'equilibrio dovrà essere pari alla concentrazione iniziale **C** e potremo quindi scrivere

$$C=[ClO^-]+[HClO]$$

utilizzando le 4 equazioni ed effettuando le opportune sostituzioni si ottiene

$$x^3+(k_a+C)x^2-k_w x-k_w k_a=0$$

con $x = [H^+]$
un'equazione di terzo grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ per una soluzione di un sale formato da un acido debole ed una base forte.

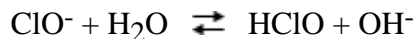
Quando la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata, è possibile evitare di ricorrere alla soluzione esatta del problema, introducendo alcune semplificazioni nella trattazione.

Si ipotizza cioè che l'equilibrio dell'acido si sposti verso sinistra in misura pari allo spostamento verso destra dell'equilibrio dell'acqua. In altre parole per ogni molecola di acido che si forma dalla unione di un anione ClO^- con un H^+, una molecola d'acqua si dissoci per ridare lo ione H^+ e uno ione OH^-.
In questo modo si devono formare all'equilibrio tante molecole di HClO quanti ioni OH^-.

In effetti ciò rappresenta solo una approssimazione in quanto in questo modo la concentrazione degli ioni H^+ rimarrebbe inalterata, pari a 10^{-7}, mentre la concentrazione degli ioni OH^- crescerebbe ed il loro prodotto non soddisferebbe più la k_w. In realtà parte degli ioni OH^- si legano con gli ioni H^+ in modo da soddisfare il prodotto ionico dell'acqua.
La concentrazione di equilibrio degli ioni OH^- risulta pertanto leggermente inferiore di quella calcolata tenendo conto solamente della riassociazione dell'acido.

L'entità di tale processo è comunque minima e non influisce sulla concentrazione degli ioni OH^- la quale è determinata essenzialmente dall'equilibrio dell'acido che si riassocia. Diviene necessario tener conto anche dell'equilibrio dell'acqua solo quando il sale è molto diluito.

La reazione semplificata che si ipotizza avvenga è detta reazione di idrolisi ed è la seguente

$$ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^-$$

E' facile verificare che la sua costante di equilibrio, detta <u>*costante di idrolisi*</u> o k_h, vale

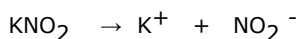
$$K_h = \frac{[HClO]\cdot[OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{[HClO]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[ClO^-]\cdot[H^+]} = \frac{Kw}{Ka}$$

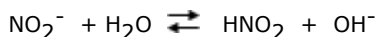
Tale relazione mette in evidenza come l'equilibrio di idrolisi basica è tanto più spostato verso destra quanto più l'acido è debole (maggiore tendenza ad associarsi liberando ioni OH^-). Di conseguenza la soluzione risulterà essere tanto più basica quanto più piccolo è il valore della k_a (e più elevato il valore della k_h).

Per risolvere i problemi relativi agli equilibri di idrolisi si possono usare le stesse formule semplificate utilizzate per acidi e basi deboli monoprotici.

Esempio 1
Calcoliamo il pH di una soluzione 0,3 M di nitrito di potassio, sapendo che la k_a dell'acido nitroso è pari $4,6\cdot10^{-4}$ e di una soluzione 10^{-4} M del medesimo sale.

Il nitrito di potassio si dissocia completamente in 0,3 mol/L di ioni K^+ e 0,3 mol/L di ioni NO_2^-.

$$KNO_2 \rightarrow K^+ + NO_2^-$$

L'anione nitrito tende a riassociarsi con gli ioni H^+ provenienti dall'acqua producendo il seguente equilibrio di idrolisi

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$$

Calcoliamo la costante dell'equilibrio di idrolisi

$$k_h = \frac{k_w}{k_a} = \frac{1\cdot10^{-14}}{4,6\cdot10^{-4}} = 2,17\cdot10^{-11}$$

Indichiamo con x la quantità di NO_2^- che si riassocia per dare x mol/L di HNO_2, mentre vengono contemporaneamente liberate x mol/Ldi ioni OH^-,

	iniziale	**d'equilibrio**
$[NO_2^-]$	0,3	0,3 - x
$[HNO_2]$	0	x
$[OH^-]$	0	x

Esprimiamo le concentrazioni di equilibrio in funzione della costante di idrolisi

$$K_h = 2,17\cdot10^{-11} = \frac{[HNO_2]\cdot[OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{0,3-x}$$

risolvendo l'equazione otteniamo

$x = [OH^-] = [HNO_2] = 2,55\cdot10^{-6}$ mol/L

$[H^+] = k_w / [OH^-] = 3,92\cdot10^{-9}$ mol/L pH = 8,4

(l'equazione di terzo grado fornisce $[H^+] = 3,91\cdot10^{-9}$ mol/L)

Si noti come anche in questo caso sia possibile ricorrere ad una soluzione semplificata in quanto la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata e la k_h è sufficientemente piccola da far ritenere che la quantità di ioni H^+ che si riassocia sia trascurabile rispetto alla concentrazione dell'anione.

Se dunque trascuriamo la x nella differenza a denominatore, possiamo usare la seguente relazione semplificata

$$[OH^-] = \sqrt{k_h \cdot C_{sale}} = \sqrt{2{,}17 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}3} = 2{,}55 \cdot 10^{-6}\, mol/L$$

dove C_{sale} è la concentrazione iniziale del sale.

Il prodotto (k_h·C) vale 6.5 10^{-12} ed essendo maggiore di 10^{-12} ci permette di usare la prima formula semplificata per il calcolo del pH

Nel caso della soluzione 10^{-4} M invece, il prodotto k_h·C = 2.17 10^{-11} · 10^{-4} = 6.5 10^{-15} < 10^{-12} e non possiamo quindi usare la formula semplificata $\sqrt{k \cdot C}$.

Poiché k_h = 2.17 10^{-11} < 10^{-7} possiamo usare la seconda formula semplificata $\sqrt{k \cdot C + k_w}$

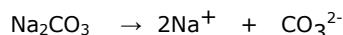
$$[OH^-] = \sqrt{k_h \cdot C_{sale} + k_w} = \sqrt{2{,}17 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 1{,}103 \cdot 10^{-7}\, mol/L$$

$[H^+] = k_w / [OH^-]$ = 9,065·10^{-8} mol/L pH = 7,04

(l'equazione di terzo grado fornisce $[H^+]$ = 9,063·10^{-8} mol/L)

Esempio 2
Calcoliamo il pH di una soluzione 3 10^{-2} M di carbonato di sodio Na_2CO_3, sapendo che le costanti di prima e seconda dissociazione acida dell'acido carbonico valgono rispettivamente k_{a1} = 4,3 10^{-7} e k_{a2} = 5,6·10^{-11} e di una soluzione 10^{-4} M del medesimo sale.

Il carbonato di sodio si dissocia completamente in 6 10^{-2} di ioni Na^+ e 3 10^{-2} mol/L di ioni CO_3^{2-}

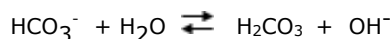
$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

L'anione carbonato tende a riassociarsi con gli ioni H^+ provenienti dall'acqua producendo il seguente equilibrio di idrolisi

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

la costante dell'equilibrio di idrolisi è

$$k_{h1} = \frac{k_w}{k_{a2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-11}} = 1{,}79 \cdot 10^{-4}$$

A sua volta l'anione bicarbonato HCO_3^- tende a riassociarsi con gli ioni H^+ provenienti dall'acqua producendo un secondo equilibrio di idrolisi basica

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

la cui costante di idrolisi vale

$$k_{h2} = \frac{k_w}{k_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4{,}3 \cdot 10^{-7}} = 2{,}33 \cdot 10^{-8}$$

La prima costante di idrolisi ha un valore di circa quattro ordini di grandezza superiore alla seconda (k_{h1} >> k_{h2}). Possiamo dunque trascurare il secondo equilibrio di idrolisi e trattare il primo come un equilibrio di dissociazione di una base debole al quale applicheremo la formula risolutiva semplificata più opportuna.

- ***Soluzione 3 10^{-2} M***

Poiché il rapporto C / k_{h1} = 3 10^{-2} / 1,79 10^{-4} = 1.7 10^2 > 10^2 ed il prodotto C · k_{h1} 3 10^{-2} · 1,79 10^{-4} = 5.4 10^{-6} > 10^{-12} possiamo usare la formula semplificata $\sqrt{k \cdot C}$.

$$[OH^-] = \sqrt{K_{h1} \cdot C} = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-2}} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\, mol/L$$

pOH = –log(2,5 10^{-3}) = 2,6
pH = 14 – pOH = 14 – 2,6 = 11,4

- ***Soluzione 10^{-4} M***

Poiché in questo caso il rapporto C / k_{h1} = 10^{-4} / 1,79 10^{-4} = 0,56 < 10^2 non possiamo usare la formula semplificata $\sqrt{k \cdot C}$. Essendo tuttavia C = 10^{-4} > 10^{-7} usiamo la relazione

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{k_{h1}^{\ 2} + 4(k_{h1}C + k_w)} - k_{h1}}{2} =$$

$$= \frac{\sqrt{(1{,}79 \cdot 10^{-4})^2 + 4(1{,}79 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4} + 10^{-14})} - 1{,}79 \cdot 10^{-4}}{2} = 7{,}15 \cdot 10^{-5} \, mol/L$$

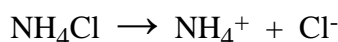
pOH = –log(7,15 10^{-5}) = 4,1
pH = 14 – pOH = 14 – 4,1 = 9,9

16.5.2 Idrolisi acida

a) *sale derivato da acido forte e base debole*

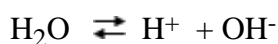
Si produce un'idrolisi acida quando viene sciolto in acqua un sale il cui anione deriva da un acido forte, mentre il catione deriva da una base debole.

Prendiamo ad esempio il cloruro di ammonio NH_4Cl che deriva dall'acido cloridrico HCl (acido forte con k_a elevata) e dall'idrossido di ammonio NH_4OH (base debole con k_b bassa).

In soluzione acquosa il cloruro di ammonio è, come la maggior parte dei sali, completamente dissociato in ioni NH_4^+ e ioni Cl^-

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

E' necessario ora analizzare in che modo tali ioni interferiscano con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

Mentre lo ione cloruro Cl^- , derivando da un acido forte, non ha alcuna tendenza a riassociarsi con gli ioni H^+, lo ione ammonio NH_4^+ tende a rubare ioni OH^- per ridare la base debole NH_4OH.

Come al solito, per determinare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche sarebbe necessario tener conto simultaneamente dei due equilibri che interferiscono: quello di dissociazione dell'acqua e quello di dissociazione della base debole

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Le due equazioni formano un sistema che richiede la soluzione di un'equazione di grado superiore al secondo.

Soluzione esatta

Nei 2 equilibri compaiono le seguenti 4 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[NH_4OH]$ 4) $[NH_4^+]$

Dobbiamo pertanto scrivere 4 equazioni indipendenti nelle 4 incognite.

Le prime due equazione si ricavano dalle equazioni di equilibrio rispettivamente dell'acido e dell'acqua

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

la terza si ottiene dal **bilancio delle cariche** (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale

alla somma di tutte le cariche negative)

$$\left[H^+\right]+\left[NH_4^{\ +}\right]=\left[Cl^-\right]+\left[OH^-\right]$$

la quale, ricordando che il sale è completamente dissociato e quindi $[Cl^-]$ = C, diventa

$$\left[H^+\right]+\left[NH_4^{\ +}\right]=C+\left[OH^-\right]$$

la quarta si ricava infine dal **bilancio di massa**. Ricordando che il sale è completamente dissociato in **C** mol/L di ipoclorito Cl^- e **C** mol/L di ioni ammonio NH_4^+, dopo l'idrolisi la somma dell'idrossido di ammonio indissociato che si forma e dello ione ammonio residuo all'equilibrio dovrà essere pari alla concentrazione iniziale **C** e potremo quindi scrivere

$$C=\left[NH_4^{\ +}\right]+\left[NH_4OH\right]$$

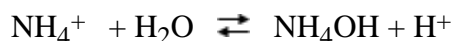
utilizzando le 4 equazioni ed effettuando le opportune sostituzioni si ottiene

$$k_b x^3+k_w x^2-k_w\left(C+k_b\right)x-\left(k_w\right)^2=0$$

con x = $[H^+]$

un'equazione di terzo grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ per una soluzione di un sale formato da un acido forte ed una base debole.

Se la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata è comunque possibile, come per l'idrolisi basica, ricorrere ad una descrizione semplificata del fenomeno, scrivendo il seguente equilibrio di idrolisi

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

la cui costante di equilibrio vale naturalmente

$$k_h=\frac{k_w}{k_b}=\frac{\left[NH_4OH\right]\cdot\left[H^+\right]}{[NH_4^{\ +}]}$$

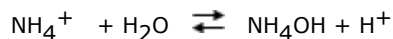
Tale relazione mette in evidenza come l'equilibrio di idrolisi acida è tanto più spostato verso destra quanto più la base è debole (maggiore tendenza ad associarsi liberando ioni H^+). Di conseguenza la soluzione risulterà essere tanto più acida quanto più piccolo è il valore della k_b (e più elevato il valore della k_h).

Esempio

Calcoliamo il pH di una soluzione 0,5 M di cloruro di ammonio, sapendo che la k_b dell'ammoniaca è pari $1{,}8\cdot10^{-5}$.
Il cloruro di ammonio si dissocia completamente in 0,5 mol/L di ioni NH_4^+ e 0,5 mol/L di ioni Cl^-.

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Come abbiamo visto, lo ione ammonio tende a riassociarsi con gli ioni OH^- provenienti dall'acqua producendo il seguente equilibrio di idrolisi

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Calcoliamo la costante dell'equilibrio di idrolisi

$$k_h=\frac{k_w}{k_a}=\frac{1\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}}=5{,}56\cdot10^{-10}$$

Indichiamo con x la quantità di NH_4^+ che si riassocia per dare x mol/L di NH_4OH, mentre vengono contemporaneamente liberate x mol/Ldi ioni H^+,

	iniziale	d'equilibrio
$[NH_4^+]$	0,5	0,5 - x
$[NH_4OH]$	0	x
$[H^+]$	0	x

Esprimiamo le concentrazioni di equilibrio in funzione della costante di idrolisi

$$K_h = 5{,}56 \cdot 10^{-10} = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{0{,}5 - x}$$

risolvendo l'equazione otteniamo

x = $[H^+]$= $[NH_4OH]$ = $1{,}67 \cdot 10^{-5}$ mol/L pH = 4,8

(l'equazione di terzo grado fornisce $[H^+]$ = $1{,}67 \cdot 10^{-5}$ mol/L)
Si noti come anche in questo caso fosse possibile ricorrere ad una soluzione semplificata in quanto la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata e la k_h è sufficientemente piccola da far ritenere che la quantità di ioni OH^- che si riassocia sia trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale dello ione ammonio.
Il prodotto $k_h \cdot C$ = $5.56\ 10^{-10} \cdot 0{,}3 = 1.7\ 10^{-10}$ ed essendo maggiore di 10^{-12} ci permette di usare la prima formula semplificata per il calcolo del pH

Se dunque trascuriamo la x nella differenza a denominatore, possiamo usare la seguente relazione semplificata

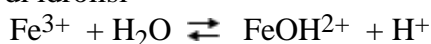
$$[H^+] = \sqrt{K_h \cdot C_{sale}} = \sqrt{5{,}56 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}5} = 1{,}67 \cdot 10^{-5}\ mol/l$$

dove C_{sale} è la concentrazione iniziale del sale

16.5.3 Idrolisi acida di un catione metallico

I cationi dei metalli (in modo particolare i metalli di transizione) formano in soluzione degli ioni idratati (composti di coordinazione) che si comportano come acidi. Le soluzioni di tali sali sono tutte più o meno acide ed il processo che avviene è analogo a quello descritto per l'idrolisi acida. In tal caso però il valore della costante di idrolisi viene espresso come k_a dello ione idratato (**acquoione**).

Ad esempio le soluzioni di cloruro ferrico $FeCl_3$ sono molto acide. Potremmo descrivere il fenomeno dicendo che mentre lo ione cloruro Cl^- non si riassocia per dare l'acido cloridrico forte, lo ione ferrico Fe^{3+} da luogo al seguente equilibrio di idrolisi

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$

Tale reazione viene però comunemente indicata come <u>*dissociazione acida dello ione ferrico*</u> e la costante di reazione è nota come k_a e non come k_h.

$$k_a = \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H^+]}{[Fe^{3+}]}$$

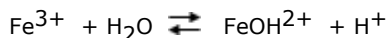
In realtà la reazione reale non coinvolge lo ione ferrico, ma lo ione idratato (*ione esaacquoferro(III)*) e questo vale per la maggior parte dei cationi metallici con proprietà acide.

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$

Lo ione complesso esaacquoferrico si comporta come un acido dissociandosi in uno ione H^+ e in uno ione complesso pentaacquo-idrosso-ferrico, responsabile quest'ultimo della comune colorazione verde-giallastro delle soluzioni dei sali ferrici (lo ione esaacquoferrico ha una colorazione porpora chiaro).

I due equilibri precedenti sono comunque equivalenti.

Esempio
Calcoliamo la concentrazione di ioni H^+ in una soluzione 10^{-3} M di $FeCl_3$ (k_a = 6,3 10^{-3}) ed in una soluzione 10^{-7} M del medesimo sale.

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$

Trattiamo l'equilibrio di idrolisi acida come un normale equilibrio di dissociazione di un acido debole ed individuiamo la formula semplificata da applicare alla soluzione 10^{-3} M.

Poiché C/k_a = 10^{-3} / 6.3 10^{-3} = 0.16 < 10^2 e C = 10^{-3} > 10^{-7} utilizziamo la relazione

$$\left[H^+\right] = \frac{\sqrt{k_a^2 + 4(k_a C + k_w)} - k_a}{2} =$$

$$= \frac{\sqrt{\left(6,3 \cdot 10^{-3}\right)^2 + 4\left(6,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} + 10^{-14}\right)} - 6,3 \cdot 10^{-3}}{2} = 8,77 \cdot 10^{-4}\, mol/L$$

Individuiamo ora la formula semplificata da applicare alla soluzione 10^{-7} M. Poiché C = 10^{-7} ≤ 10^{-7} e k_a = 6,3 10^{-3} >10^{-7} utilizziamo la relazione

$$\left[H^+\right] = \frac{\sqrt{C^2 + 4K_w} + C}{2} = \frac{\sqrt{\left(10^{-7}\right)^2 + 4 \cdot 10^{-14}} + 10^{-7}}{2} = 1,62 \cdot 10^{-7}\, mol/L$$

* * * * * * * * * * *

Le molecole d'acqua coordinate ai cationi metallici hanno proprietà acide più spiccate delle molecole d'acqua libere di muoversi nella soluzione. Il fenomeno è da porre in relazione con l'indebolimento del legame O-H delle molecole coordinate a seguito dello spostamento della nube elettronica verso l'ossigeno, a sua volta causato dalla presenza dell'interazione tra i doppietti elettronici dell'ossigeno e la carica positiva dello ione metallico.
Più forte è l'interazione e più è acido il catione metallico.

L'intensità dell'interazione dipende principalmente, dalla carica del catione (Z) dal raggio ionico (r) e dall'elettronegatività dell'elemento considerato.
Si osserva che all'aumentare della carica e al diminuire del raggio ionico l'acidità aumenta.
Per cationi con elettronegatività (secondo Pauling) inferiore a 1,5 si trova una proporzionalità diretta tra il valore del pk_a ed il rapporto Z^2/r. Se il raggio ionico viene espresso in picometri si ha

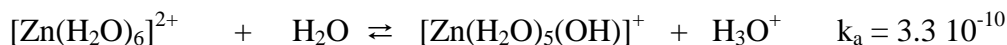
$$pk_a = 15.14 - 88.16(Z^2/r)$$

Inoltre, a parità di Z^2/r, i cationi con elettronegatività superiore a 1,5 sono in genere più acidi. Per essi vale la relazione

$$pK_a = 15.14 - 88.16[(Z^2/r) + 0.096(\chi_p - 1.50)]$$

con χ_p *= Elettronegatività secondo Pauling*

In altre parole la coordinazione modifica le proprietà acido-base dell'acqua.
Il legante H_2O (pk_a = 14.0) coordinato agli ioni Ca^{2+} o Zn^{2+} modifica il suo valore di pk_a a 12.8 e 9.5, rispettivamente:

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+ \qquad k_a = 3.3\ 10^{-10}$$

Questo effetto è del tutto generale e, oltre all'acqua quale legante, vale per molti altri leganti (tioli, , fenoli, alcoli, acido fosforico e acidi carbossilici).

La carica positiva del catione metallico stabilizza infatti la base coniugata di acidi protici attraverso la coordinazione al centro metallico.
Ad esempio l'acido acetico in acqua ha pK_a = 4.7, ma in presenza dello ione Ni^{2+} (0.1 M) il pk_a diventa 4.0 e se lo ione è Cu^{2+} il pk_a diventa 3.0.
La coordinazione dello ione acetato al centro metallico sposta l'equilibrio di dissociazione dell'acido a destra e l'acido acetico diventa un acido più forte.

I cationi metallici possono essere classificati in gruppi a seconda del valore di Z^2/r.

Relazione tra il rapporto Z^2/r e l' acidità dei cationi metallici				
Z^2/r	***χ_p***	***Acidità***	***Intervallo di pK_a***	***Esempi***
< 0.01	*<1.5*	*Non acidi*	***14.0 ÷ 15.0***	*Maggior parte dei cationi alcalini*
< 0.01	*>1.5*	*Acidi debolissimi*	***11.5 ÷ 14.0***	*Tl^+*
0.01 ÷ 0.04	*<1.5*			*Maggior parte dei cationi alcalino-terrosi*
0.01 ÷ 0.04	*>1.5*	*Acidi deboli*	***6 ÷ 11.5***	*Maggior parte dei cationi 2+ del blocco "d"*
0.04 ÷ 0.10	*<1.5*			*Tutti i cationi 3+ del blocco "f"*
0.01 ÷ 0.10	*>1.5*	*Acidi moderati*	***1 ÷ 6***	*Maggior parte dei cationi 3+ del blocco "d"*
0.10 ÷ 0.16	*<1.5*			*Maggior parte dei cationi 4+ del blocco "f"*
0.10 ÷ 0.16	*>1.5*	*Acidi forti*	***– 4 ÷ 1***	*Maggior parte dei cationi 4+ del blocco"d"*
0.16 ÷ 0.22	*<1.5*			
> 0.16	*>1.5*	*Acidi fortissimi*	***< – 4***	
> 0.22	*<1.5*			

In relazione alla diversa acidità del catione metallico, l'idrolisi può proseguire oltre la formazione dell'idrosso-catione, attraverso una serie di tappe caratteristiche che portano alla formazione di un idrossido (in genere insolubile) e, se il metallo è molto acido, di un idrosso-anione ed infine un osso-anione.
Ad esempio per l'Alluminio si può avere la seguente progressione

$$Al^{3+} + 6H_2O \rightleftarrows Al(H_2O)_6^{3+}$$

Catione metallico — catione idratato (acquo-ione)

1) $$Al(H_2O)_3^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad k_a = 1{,}4\ 10^{-5}$$

Acquo-ione — Idrosso-catione

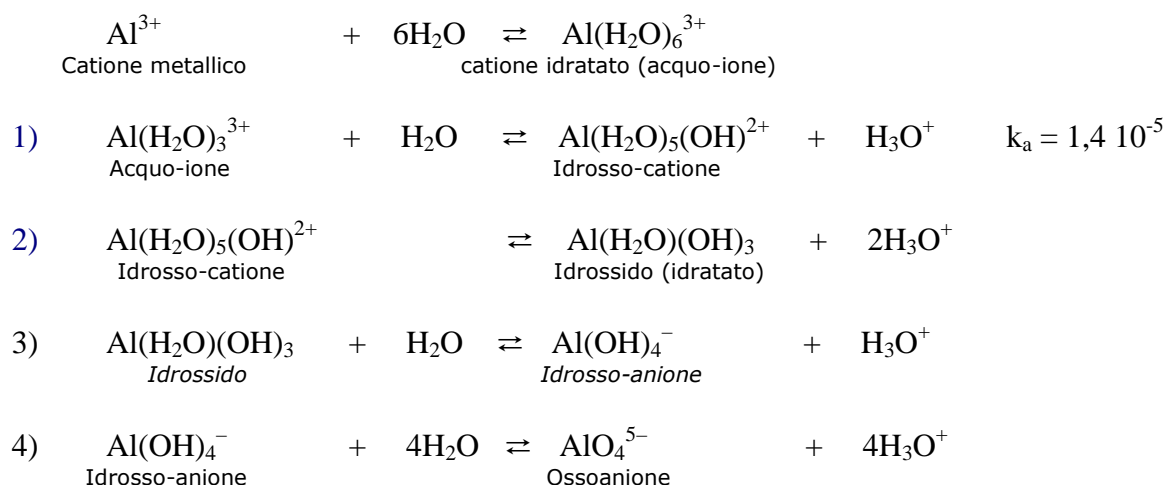
2) $$Al(H_2O)_5(OH)^{2+} \rightleftarrows Al(H_2O)(OH)_3 + 2H_3O^+$$

Idrosso-catione — Idrossido (idratato)

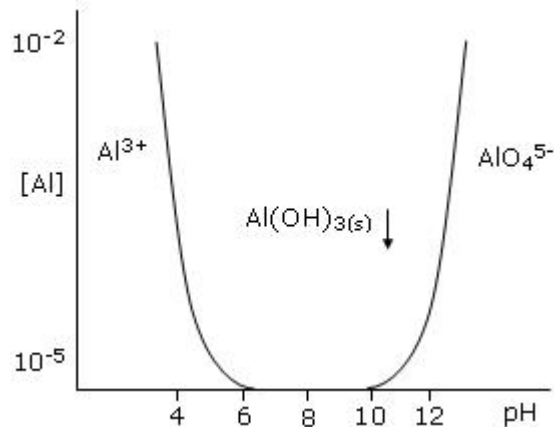
3) $$Al(H_2O)(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_4^- + H_3O^+$$

Idrossido — *Idrosso-anione*

4) $$Al(OH)_4^- + 4H_2O \rightleftarrows AlO_4^{5-} + 4H_3O^+$$

Idrosso-anione — Ossoanione

In generale, la forma con cui un catione metallico è presente in soluzione dipende dunque dalla sua acidità, ma è comunque possibile spostare gli equilibri tramite variazioni di pH.

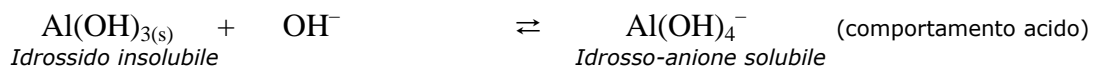
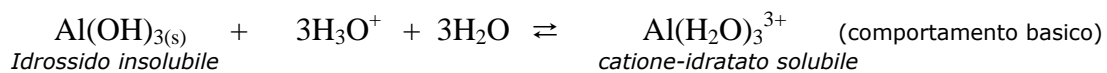
Un catione moderatamente acido come l'alluminio (pk_a = 4,85) non è in grado di completare la sequenza, ma è ovviamente possibile spostare gli equilibri verso destra aggiungendo ioni OH^- (aumentando il pH) che rimuovono gli ioni H_3O^+ (formando acqua) o verso sinistra aggiungendo ioni H^+ (diminuendo il pH).
I cationi, con un rapporto carica-raggio molto grande $Z^2/r >> 0.22$, non esistono in soluzione acquosa come tali, nemmeno a pH fortemente acido. Sono presenti invece i loro osso-anioni.

Il catione Al^{3+} inizia a precipitare come idrossido quando il pH > 5, raggiunge un minimo di solubilità per pH = 7 e si ridiscioglie come idrosso-anione e osso-anione per pH > 12.

Si tratta di un comportamento caratteristico degli idrossidi anfoteri insolubili, i quali ridiventano solubili sia quando si abbassa il pH, comportandosi come basi, che quando si alza il pH, comportandosi come acidi.

$$Al(OH)_{3(s)} + 3H_3O^+ + 3H_2O \rightleftarrows Al(H_2O)_3^{3+}$$ (comportamento basico)

Idrossido insolubile → *catione-idratato solubile*

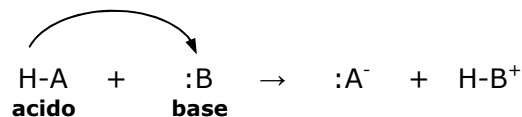
$$Al(OH)_{3(s)} + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$$ (comportamento acido)

Idrossido insolubile → *Idrosso-anione solubile*

16.5.4 L'idrolisi come reazione acido-base di Brønsted

Come avremo modo di vedere successivamente, le reazioni di idrolisi possono essere descritte come reazioni acido-base secondo la teoria di Brønsted-Lowry.

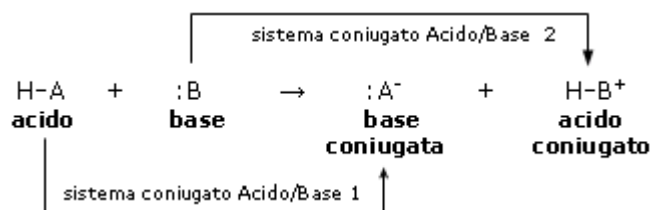
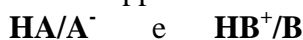
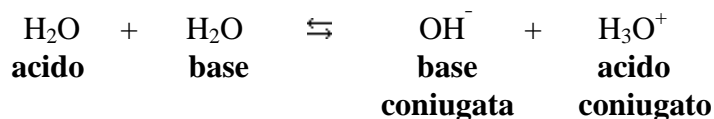
- *Un acido di Brønsted è una sostanza in grado di cedere ioni H^+ (protoni)*
- *Una base di Brønsted è una sostanza in grado di acquistare ioni H^+ (protoni)*

Secondo la teoria di Brønsted e Lowry una reazione acido-base consiste dunque nel trasferimento di un protone da un acido ad una base.

$$\underset{\textbf{acido}}{H\text{-}A} + \underset{\textbf{base}}{:B} \rightarrow :A^- + H\text{-}B^+$$

Ogni acido di Brønsted, cedendo uno ione H^+, genera una specie chimica che può rilegarsi ad esso. La specie generata è detta **base coniugata dell'acido.**

Ogni base di Brønsted, acquistando uno ione H^+, genera una specie chimica che può rilasciarloLa specie generata è detta **acido coniugato della base.**

Nella reazione precedente sono presenti le due coppie acido/base

HA/A^- e **HB^+/B**

L'acqua viene vista come un composto anfotero, potendo sia cedere che acquistare ioni H^+,

$$\underset{\textbf{acido}}{H_2O} + \underset{\textbf{base}}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\textbf{base coniugata}}{OH^-} + \underset{\textbf{acido coniugato}}{H_3O^+}$$

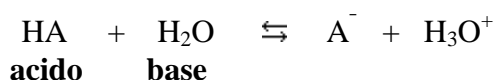
presenta due coppie coniugate acido/base

$$\underset{\textbf{acido}}{\mathbf{H_3O^+}} / \underset{\textbf{base}}{\mathbf{H_2O}} \qquad \underset{\textbf{acido}}{\mathbf{H_2O}} / \underset{\textbf{base}}{\mathbf{OH^-}}$$

Ovviamente se un acido è forte, con una elevata tendenza a cedere ioni H^+, la sua base coniugata sarà debole, manifestando una scarsa tendenza ad acquistare ioni H^+ (e viceversa).

La forza di un acido o di una base viene misurata in relazione alla forza dell'acqua, cioè alla tendenza che l'acqua manifesta a cedere ed acquistare ioni H^+.

La forza di un acido HA, misura la sua tendenza a cedere ioni H^+ all'acqua secondo l'equilibrio

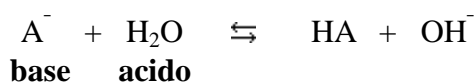
$$\underset{\textbf{acido}}{HA} + \underset{\textbf{base}}{H_2O} \leftrightarrows A^- + H_3O^+$$

La costante di equilibrio sarà

$$k_{eq} = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]\cdot[H_2O]}$$

Ed inglobando la concentrazione dell'acqua (considerata costante e pari a 55,55 mol/L) nella costante di equilibrio otteniamo la k_a.

$$k_a = k_{eq}\cdot[H_2O] = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}$$

Definiamo ora la basicità della sua base coniugata (A^-), misurando la sua tendenza ad acquistare ioni H^+ dall'acqua.

$$\underset{\textbf{base}}{A^-} + \underset{\textbf{acido}}{H_2O} \leftrightarrows HA + OH^-$$

Si noti come l'equilibrio acido-base della base coniugata A^- non sia altro che l'equilibrio che abbiamo descritto in precedenza come una **idrolisi basica**

La costante di equilibrio sarà

$$k_{eq} = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]\cdot[H_2O]}$$

Ed analogamente a quanto abbiamo fatto in precedenza, definiamo anche per esso la k_b, inglobando la concentrazione dell'acqua nella costante di equilibrio

$$k_b = k_{eq} \cdot [H_2O] = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Si noti come la k_b della base coniugata coincida con la **costante di idrolisi** k_h

Moltiplicando ora numeratore e denominatore per la concentrazione degli ioni idronio, otteniamo, la relazione esistente tra la kappa acida di un acido e la kappa basica della sua base coniugata.

$$k_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[HA]}{[A^-] \cdot [H_3O^+]} \cdot [H_3O^+] \cdot [OH^-] = \frac{1}{k_a} \cdot k_w = \frac{k_w}{k_a}$$

Dunque per un acido e la sua base coniugata vale la relazione

$$k_w = 10^{-14} = k_a \cdot k_b.$$

Le rispettive costanti di dissociazione acida e basica sono dunque inversamente proporzionali. Più forte è un acido e più debole è la sua base coniugata.
Ovviamente la medesima dimostrazione può essere fatta per una base ed il suo acido coniugato.

16.5.5 Idrolisi neutra

(*sale derivato da un acido forte e da una base forte*)
Si produce un'idrolisi neutra quando viene sciolto in acqua un sale il cui anione deriva da un acido forte ed il cui catione deriva da una base forte.
Prendiamo ad esempio il nitrato di potassio KNO_3 che deriva dall'acido nitrico HNO_3 (acido forte con k_a elevata) e dall'idrossido di potassio KOH (base forte con k_b elevata).
In soluzione acquosa il nitrato di potassio è, come la maggior parte dei sali, completamente dissociato in ioni K^+ e ioni NO_3^-

$$KNO_3 \longrightarrow K^+ + NO_3^-$$

Ora, poiché sia lo ione K^+ che lo ione NO_3^- non hanno alcuna tendenza a riassociarsi per ridare la base e l'acido, entrambi forti, da cui derivano, l'equilibrio di dissociazione dell'acqua non viene disturbato e la soluzione rimane neutra.

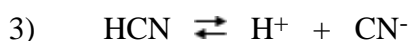
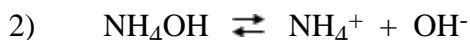
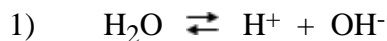
16.5.6 Idrolisi di un sale derivante da un acido debole e da una base debole

In tal caso, dopo che il sale si è dissociato in acqua, sia il catione che l'anione prodotti tendono a riformare, naturalmente in misura diversa, la base debole e l'acido debole da cui provengono. Il pH della soluzione sarà naturalmente acido se $k_b < k_a$, mentre sarà basico in caso contrario.
Prendiamo ad esempio il cianuro di ammonio NH_4CN, che deriva dall'idrossido di ammonio NH_4OH (base debole, $k_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) e dall'acido cianidrico HCN (acido debole, $k_a = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$).

Per calcolare il pH di tale soluzione sarebbe necessario tener conto simultaneamente dei seguenti tre equilibri

1) $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

2) $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

3) $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$

Poiché la costante di dissociazione dell'acido cianidrico è inferiore di quella dell'ammoniaca acquosa ($k_a < k_b$) possiamo prevedere che l'acido cianidrico si riassoci in percentuale maggiore rispetto all'idrossido di ammonio (il 3° equilibrio risulta cioè più spostato verso sinistra rispetto al 2°). La soluzione sarà pertanto basica.

La soluzione esatta del problema richiederebbe naturalmente la risoluzione di un sistema di equazioni in cui compaiano tutte le condizioni relative ai tre equilibri.

Soluzione esatta

Nei tre equilibri compaiono le seguenti 6 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[HCN]$ 4) $[CN^-]$ 5) $[NH_4OH]$ 6) $[NH_4^+]$

Dobbiamo pertanto scrivere 6 equazioni indipendenti nelle 6 incognite.
Le prime tre equazione si ricavano dalle equazioni di equilibrio rispettivamente dell'acido, della base e dell'acqua

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[CN^-]}{[HCN]}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-]$$

la quarta si ottiene dal **bilancio delle cariche** (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative)

$$[H^+]+[NH_4^+]=[CN^-]+[OH^-]$$

la quinta e la sesta si ricavano infine dal **bilancio di massa** per l'acido e per la base.
Ricordando che il sale è completamente dissociato in **C** mol/L di cianuro CN^- e **C** mol/L di ammonio NH_4^+, dopo l'idrolisi la somma delle due specie (dissociata ed indissociata) all'equilibrio dovrà essere pari alla concentrazione iniziale **C** e potremo quindi scrivere

$$C = [CN^-]+[HCN]$$

$$C = [NH_4^+]+[NH_4OH]$$

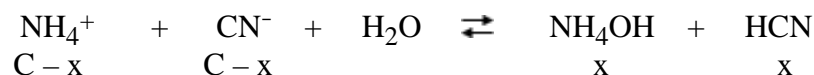
utilizzando le 6 equazioni ed effettuando le opportune sostituzioni si ottiene

$$x^4 + x^3\left(k_a + C + \frac{k_w}{k_b}\right) + x^2\left(\frac{k_w k_a}{k_b} - k_w\right) - x\left(k_w k_a + \frac{k_w k_a C}{k_b} + \frac{k_w{}^2}{k_b}\right) - \frac{K_a}{k_b}(K_w)^2 = 0$$

con x = $[H^+]$

un'equazione di quarto grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ per una soluzione di un sale formato da un acido debole ed una base debole.

La risoluzione approssimata prende invece in considerazione il seguente equilibrio di idrolisi

$$\underset{C-x}{NH_4^+} + \underset{C-x}{CN^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{x}{NH_4OH} + \underset{x}{HCN}$$

secondo il quale per ogni ione OH^- che si riassocia con uno ione NH_4^+, uno ione H^+ si riassocia con uno ione CN^-.
Si può facilmente dimostrare che la costante di tale equilibrio vale

$$k_h = \frac{k_w}{k_a \cdot k_b} = \frac{[NH_4OH]\cdot[HCN]}{[NH_4^+]\cdot[CN^-]}$$

Tenendo presente che le concentrazioni iniziali di NH_4^+ e di CN^- sono pari alla concentrazione **C** del sale completamente dissociato, sarà quindi possibile calcolare le concentrazioni di equilibrio delle quattro specie chimiche.

$$k_h = \frac{k_w}{k_a \cdot k_b} = \frac{10^{-14}}{4.9 \cdot 10^{-10} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 1.13 = \frac{[NH_4OH] \cdot [HCN]}{[NH_4^+] \cdot [CN^-]} = \frac{x^2}{(C-x)^2}$$

Come si può osservare si ottengono delle concentrazioni uguali per le specie dissociate (x = $[NH_4^+]$ = $[CN^-]$) e per le specie indissociate (C – x = $[NH_4OH]$ = [HCN]) e quindi risulteranno uguali anche i loro rapporti

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]}$$

se dunque dalla relazione di equilibrio della base esplicitiamo il rapporto tra le specie dissociata e quella indissociata

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} \quad \rightarrow \quad \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]} = \frac{K_b}{[OH^-]}$$

e lo sostituiamo nella relazione di equilibrio dell'acido, otteniamo

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = \frac{[H^+] \cdot k_b}{[OH^-]}$$

ricordando infine che $[OH^-] = k_w/[H^+]$, sostituendo otteniamo

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot k_b}{[OH^-]} = \frac{[H^+]^2 \cdot k_b}{k_w}$$

e quindi

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_a k_w}{k_b}} = \sqrt{\frac{4.9 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}}} = 5.22 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

che corrisponde ad un pH = 9.28 (basico).

Si noti come la concentrazione degli ioni $[H^+]$, e quindi anche il pH, risulti indipendente (almeno nell'approssimazione che stiamo considerando) dalla concentrazione C del sale.

Si noti anche che il rapporto k_w/k_b è pari alla k_a dell'acido coniugato (NH_4^+) della base (NH_4OH) e quindi la formula semplificata per il calcolo del pH di una soluzione contenente un sale formato da un acido debole ed una base debole può anche essere scritta

$$[H^+] = \sqrt{k_a k_{a_C}}$$

con
k_a = kappa acida dell'acido debole
k_{ac} = kappa acida dell'acido coniugato della base debole

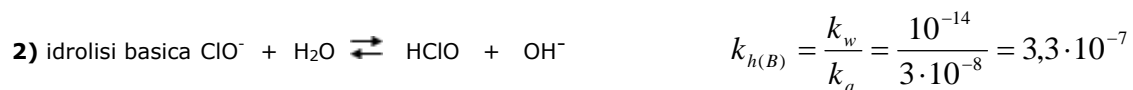
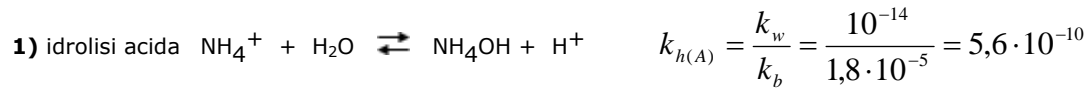
Si tenga infine presente che se il sale è molto diluito ($C \leq 10^{-4}$ M) la formula semplificata non fornisce un risultato soddisfacente e la concentrazione degli ioni H^+ risente della concentrazione del sale. In tal caso è conveniente calcolare il pH trascurando l'idrolisi dello ione che presenta la costante di idrolisi

più piccola ed utilizzando per l'idrolisi dell'altro ione le formule trovate per il calcolo del pH di acidi (o basi) deboli monoprotici (a seconda del valore di C e k_h).

Esempio
Calcoliamo la concentrazione di ioni H^+ di una soluzione 10^{-2} M di ipoclorito di ammonio NH_4ClO (HClO k_a = 3 10^{-8} – NH_3 k_b = 1,8 10^{-5}) e di una soluzione 10^{-6} M del medesimo sale.

Sono presenti i seguenti equilibri di idrolisi

1) idrolisi acida $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$ $$k_{h(A)} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

2) idrolisi basica $ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^-$ $$k_{h(B)} = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = 3{,}3 \cdot 10^{-7}$$

Essendo la costante di idrolisi basica più elevata della costante di idrolisia acida ($k_{h(B)} > k_{h(A)}$), la soluzione risulterà basica. Se applichiamo la formula approssimata otteniamo il medesimo valore di $[H^+]$ sia per la soluzione 10^{-2} M che per la soluzione 10^{-6} M.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_a k_w}{k_b}} = \sqrt{\frac{3.8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}}} = 4.08 \cdot 10^{-9}\, mol/L$$

Se applichiamo l'equazione di quarto grado che ci fornisce il risultato esatto troviamo:
- per la soluzione 10^{-2} M una concentrazione idrogenionica $[H^+]$ = 4,09 10^{-9} mol/L
- per la soluzione 10^{-6} M una concentrazione idrogenionica $[H^+]$ = 2,30 10^{-8} mol/L

Come si può osservare la soluzione 10^{-6} M presenta una concentrazione degli ioni H^+ inferiore di circa un ordine di grandezza rispetto alla soluzione 10^{-2} M.

Trascuriamo allora l'equilibrio di idrolisi acida, la cui costante di equilibrio è di circa 3 ordini di grandezza inferiore rispetto all'equilibrio di idrolisi basica.
Applichiamo ora all'equilibrio di idrolisi basica una delle quattro formule risolutive semplificate per il calcolo del pH di acidi e basi deboli monoprotici.
Verifichiamo quali condizioni di applicabilità sono soddisfatte

1) Poiché $C \cdot k_{h(B)} = 10^{-6} \times 3{,}3\ 10^{-7} = 3{,}3\ 10^{-13} < 10^{-12}$ non possiamo utilizzare la relazione

$$[OH^-] = \sqrt{k_{h(B)} \cdot C}$$

2) Poiché $k_{h(B)} = 3{,}3\ 10^{-7} > 10^{-7}$ non possiamo utilizzare la relazione

$$[OH^-] = \sqrt{k_{h(B)} C + k_w}$$

3) Poiché C = $10^{-6} > 10^{-7}$ non possiamo utilizzare la relazione

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{C^2 + 4K_w} + C}{2}$$

4) utilizziamo dunque l'ultima relazione

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{k_{h(B)}^{\ 2} + 4(k_{h(B)}C + k_w)} - k_{h(B)}}{2} =$$

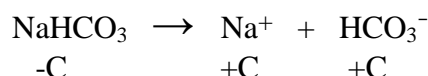
$$= \frac{\sqrt{(3{,}3\cdot 10^{-7})^2 + 4(3{,}3\cdot 10^{-7}\cdot 10^{-6} + 10^{-14})} - 3{,}3\cdot 10^{-7}}{2} = 4{,}4\cdot 10^{-7}\, mol/L$$

e dunque

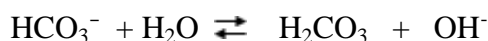
$$[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4{,}4\cdot 10^{-7}} = 2{,}3\cdot 10^{-8}\, mol/L$$

16.5.7 Idrolisi di elettroliti anfoteri (anfoliti)

Un elettrolita anfotero o **anfolita** è un elettrolita che può comportarsi sia come acido (cedendo protoni) che come base (acquistando protoni). Il suo comportamento risulta quindi analogo a quello di un sale formato da un acido debole ed una base debole (vedi paragrafo precedente).
Consideriamo ad esempio una soluzione di Idrogeno Carbonato di Sodio $NaHCO_3$ di concentrazione $C = 10^{-2}$ *M*. In soluzione è completamente dissociato in *C* ioni Na^+ e *C* ioni HCO_3^-. L'acido carbonico H_2CO_3, essendo un acido debole biprotico, presenta due costanti di dissociazione pari a $ka_1 = 4.3\ 10^{-7}$ e $ka_2 = 5.6\ 10^{-11}$.

$$\begin{array}{ccccc} NaHCO_3 & \longrightarrow & Na^+ & + & HCO_3^- \\ -C & & +C & & +C \end{array}$$

L'anione bicarbonato HCO_3^- in soluzione si comporta sia come un acido, dando l'equilibrio di seconda dissociazione, con $ka_2 = 5.6\ 10^{-11}$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

sia come una base, dando idrolisi basica, con $k_h = k_w / ka_1 = 10^{-14}/4.3\ 10^{-7} = 2.36\ 10^{-8}$ (come abbiamo visto in precedenza la reazione può anche essere considerata una reazione acido-base con HCO_3^- che rappresenta la base coniugata ($k_{bc} = k_w / ka_1 = 10^{-14}/4.3\ 10^{-7} = 2.36\ 10^{-8}$) dell'acido carbonico)

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Per calcolare il pH di tale soluzione sarebbe necessario tener conto simultaneamente dei precedenti due equilibri e dell'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

Poiché la costante di seconda dissociazione dell'acido carbonico ($ka_2 = 5.6\ 10^{-11}$) è inferiore alla sua costante di idrolisi ($k_h = k_w / ka_1 = 2.36\ 10^{-8}$) possiamo prevedere che l'anione bicarbonato si riassoci in percentuale maggiore (idrolisi basica) rispetto a quanto si dissoci (dissociazione acida). La soluzione sarà pertanto basica.

La soluzione esatta del problema richiederebbe naturalmente la risoluzione di un sistema di equazioni in cui compaiano tutte le condizioni relative ai tre equilibri.

Soluzione esatta

Nei tre equilibri compaiono le seguenti 5 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[H_2CO_3]$ 4) $[HCO_3^-]$ 5) $[CO_3^{2-}]$

Dobbiamo pertanto scrivere 5 equazioni indipendenti nelle 5 incognite.
Le prime tre equazione si ricavano dalle equazioni di equilibrio rispettivamente di prima e seconda dissociazione dell'acido e di dissociazione dell'acqua

$$\textbf{1)}\quad k_{a1} = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\textbf{2)}\quad k_{a2} = \frac{[H^+]\cdot[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$k_w = [H^+]\cdot[OH^-]$$

la quarta si ottiene dal **bilancio delle cariche** (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative)

$$[H^+]+[Na^+]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-]$$

e, ricordando che il sale è completamente dissociato e quindi che $[Na^+] = C$

$$\textbf{3)}\quad [H^+]+C=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-]$$

la quinta si ricava infine dal **bilancio di massa**.

$$\textbf{4)}\quad C=[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$$

utilizzando le 5 equazioni ed effettuando le opportune sostituzioni in funzione della concentrazione di ioni H^+ si ottiene

$$x^4+x^3(C)+x^2(k_{a1}k_{a2}-k_w)-x(k_{a1}k_{a2}C)-k_{a1}k_{a2}k_w=0$$

con x = $[H^+]$

un'equazione di quarto grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ per una soluzione di un anfolita.

Per un calcolo approssimato sottraiamo membro a membro il bilancio di carica ed il bilancio di massa, ottenendo

$$\textbf{5)}\qquad [H^+]=-[H_2CO_3]+[CO_3^{2-}]+[OH^-]$$

dalla 1) esplicitiamo la concentrazione dell'acido indissociato H_2CO_3 e sostituiamola nella 5)

$$\textbf{6)}\qquad [H^+]=-\frac{[HCO_3^-]\cdot[H^+]}{k_{a1}}+[CO_3^{2-}]+[OH^-]$$

dalla 2) ricaviamo la concentrazione dell'anione carbonato CO_3^{2-} e sostituiamola nella 6)

$$\textbf{7)}\qquad [H^+]=-\frac{[HCO_3^-]\cdot[H^+]}{k_{a1}}+\frac{[HCO_3^-]\cdot k_{a2}}{[H^+]}+[OH^-]$$

dal prodotto ionico dell'acqua ricaviamo la concentrazione degli ioni OH^- e sostituiamo nella 7)

$$\textbf{7)}\qquad [H^+]=-\frac{[HCO_3^-]\cdot[H^+]}{k_{a1}}+\frac{[HCO_3^-]\cdot k_{a2}}{[H^+]}+\frac{k_w}{[H^+]}$$

Se ora assumiamo che, sia l'equilibrio di idrolisi che quello di dissociazione acida, avendo in genere costanti piccole, siano molto spostati verso sinistra, la concentrazione di HCO_3^- sarà prevalente rispetto a quelle di CO_3^{2-} e H_2CO_3

$$[HCO_3^-] >> [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]$$

e quindi

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3] \approx [HCO_3^-]$$

ciò significa che la concentrazione di equilibrio di HCO_3^- è praticamente uguale alla sua concentrazione iniziale. Dal bilancio di massa si avrà infatti

$$C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \approx [H_2CO_3]$$

che, sostituita nella 7), ci dà

$$[H^+] = -\frac{C \cdot [H^+]}{k_{a1}} + \frac{C \cdot k_{a2}}{[H^+]} + \frac{k_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = \frac{k_{a1}k_{a2}C + k_{a1}k_w}{k_{a1} + C}$$

8) $$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_{a2}C + k_{a1}k_w}{k_{a1} + C}}$$

Sostituendo i valori otteniamo

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_{a2}C + k_{a1}k_w}{k_{a1} + C}} = \sqrt{\frac{4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-2} + 4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-14}}{4{,}5 \cdot 10^{-7} + 10^{-2}}} = 5{,}06 \cdot 10^{-9}\, mol/L$$

La 8) può essere ulteriormente semplificata, dividendo numeratore e denominatore per C otteniamo

9) $$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_{a2} + \frac{k_{a1}}{C}k_w}{\frac{k_{a1}}{C} + 1}}$$

se ora, come spesso avviene, sono verificate le seguenti condizioni

$$C >> k_{a1} \qquad \text{e} \qquad k_{a1}k_{a2} >> \frac{k_{a1}}{C}k_w$$

e quindi

$$\left(\frac{k_{a1}}{C} + 1\right) \approx 1 \qquad \text{e} \qquad \left(k_{a1}k_{a2} + \frac{k_{a1}}{C}k_w\right) \approx k_{a1}k_{a2}$$

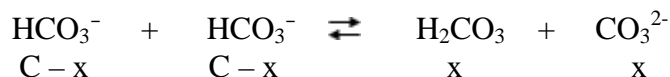
la 9) diventa

10) $$[H^+] = \sqrt{k_{a1}k_{a2}}$$

Eseguendo il logaritmo decimale negativo di entrambi i membri si ha

$$pH = ½ (pk_{a1} + pk_{a2})$$

La 10) equivale a prendere in considerazione il seguente equilibrio, in cui si assume che l'equilibrio di seconda dissociazione dell'acido sia sincronizzato con l'equilibrio di idrolisi

$$\begin{array}{ccccccc} HCO_3^- & + & HCO_3^- & \rightleftarrows & H_2CO_3 & + & CO_3^{2-} \\ C - x & & C - x & & x & & x \end{array}$$

In altre parole, per ogni ione HCO_3^- che si dissocia in CO_3^{2-} e H^+, un altro ione HCO_3^- si riassocia con uno ione H^+ per dare . H_2CO_3
Come si può osservare, nell'approssimazione considerata si assume che all'equilibrio sia

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$$

ora esplicitiamo la concentrazione di HCO_3^- dalla relazione di equilibrio della prima dissociazione acida

$$k_{a1} = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad \rightarrow \qquad [HCO_3^-] = k_{a1}\frac{[H_2CO_3]}{[H^+]}$$

e lo sostituiamo nella relazione di equilibrio della seconda dissociazione acida

$$k_{a2} = \frac{[H^+]\cdot[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+]^2\cdot[CO_3^{2-}]}{K_{a2}\cdot[H_2CO_3]}$$

ricordando infine che $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$, otteniamo

$$k_{a1}\cdot k_{a2} = [H^+]^2$$

e quindi

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1}\cdot k_{a2}} = \sqrt{4.3\cdot10^{-7}\cdot5.6\cdot10^{-11}} = 4.91\cdot10^{-9} \text{ mol/L}$$

che corrisponde ad un pH = 8.31 (basico).

Si noti come, anche in questo caso come nel paragrafo precedente, la concentrazione degli ioni H^+, e quindi anche il pH, risulti indipendente (almeno nell'approssimazione che stiamo considerando) dalla concentrazione C del sale.

Si noti infine che la formula semplificata per il calcolo del pH di una soluzione contenente un elettrolita anfotero è analoga a quella trovata nel paragrafo precedente per un sale formato da un acido debole ed una base debole.

$$[H^+] = \sqrt{k_{a_1}k_{a_2}} == \sqrt{\frac{k_w}{k_h}k_{a_2}}$$

con
k_{a1} = costante di prima dissociazione acida
k_{a2} = costante di seconda dissociazione acida
k_h = costante di idrolisi

Se il sale deriva da un acido debole triprotico H_3A (ad esempio l'acido fosforico H_3PO_4), le formule per il calcolo del pH saranno

- Per un sale del tipo $MH_2A \leftrightarrows M^+ + H_2A^-$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_{a2}C + k_{a1}k_w}{k_{a1} + C}} \quad \text{oppure} \quad [H^+] = \sqrt{k_{a1}k_{a2}}$$

- Per un sale del tipo $M_2HA \leftrightarrows 2M^+ + HA^{2-}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a2}k_{a3}C + k_{a2}k_w}{k_{a2} + C}} \quad \text{oppure} \quad [H^+] = \sqrt{k_{a2}k_{a3}}$$

16.6 Soluzioni tampone

Si dicono tamponate quelle soluzioni acquose che conservano praticamente immutato il proprio pH anche dopo l'aggiunta di piccole quantità di acidi o basi. I tamponi sono una sorta di "ammortizzatori" di pH.
I tamponi hanno una straordinaria importanza biologica, infatti moltissime soluzioni biologiche (sangue, linfa, succhi gastrici etc) richiedono il mantenimento di un pH costante.

L'effetto tampone si ottiene sciogliendo in acqua un acido debole con un suo sale o una base debole con il relativo sale.
Consideriamo ad esempio una soluzione contenente $\mathbf{C_A}$ mol/L di un generico acido debole HA e $\mathbf{C_S}$ mol/L di un suo sale di sodio NaA.

L'acido debole è presente in soluzione quasi totalmente indissociato essendo il suo equilibrio fortemente spostato verso sinistra.

$$HA \overrightarrow{\longleftarrow} H^+ + A^-$$

Il sale dell'acido è invece completamente dissociato

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

Essendo un elettrolita forte il sale rimane completamente dissociato anche in presenza dell'acido debole. L'equilibrio di dissociazione dell'acido viene invece disturbato dalla presenza degli ioni A^- prodotti dalla dissociazione del sale, ed il suo equilibrio retrocede spostandosi ulteriormente verso sinistra.
Per calcolare il pH di una soluzione tampone determiniamo le concentrazioni di equilibrio. Poiché il sale si dissocia completamente esso produce una quantità di ioni A^- pari alla sua concentrazione iniziale. Possiamo allora scrivere

$$C_S = [A^-]$$

Ora descriviamo l'equilibrio di dissociazione dell'acido debole HA che si dissocia, in presenza di $[A^-] = C_{sale}$, in x ioni H^+ e x ioni A^-

	iniziale	**d'equilibrio**
[HA]	C_A	C_A - x
$[H^+]$	0	x
$[A^-]$	C_S	C_S + x

Esprimiamo ora le concentrazioni di equilibrio in funzione della k_a

$$k_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{(C_S + x)\cdot x}{(C_A - x)}$$

che, risolta rispetto alla x, fornisce

$$x = \left[H^+\right] = \frac{\sqrt{(C_s + K_a)^2 + 4C_aK_a} - (C_s + K_a)}{2}$$

16.6.1 Equazione di Henderson-Hasselbach

È tuttavia possibile utilizzare una formula risolutiva semplificata. Nei tamponi di comune utilizzo infatti l'acido è molto debole (Ka < 10^{-3}) e la soluzione molto concentrata (C_{tot} = Ca + Cs > 10^{-2} M) In queste condizioni l'acido debole risulta praticamente in dissociato e la concentrazione di equilibrio degli ioni H^+ risulta quindi trascurabile rispetto alle concentrazioni iniziali dell'acido (C_A) e del sale (C_S), specialmente se, come abbiamo detto, queste sono sufficientemente elevate.

Per questo motivo è possibile trascurare la x nella somma a numeratore e nella differenza a denominatore. La relazione diventa quindi

$$k_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{C_S \cdot x}{C_A}$$

dalla quale otteniamo

$$X = [H^+] = Ka \cdot \frac{C_{acido}}{C_{sale}}$$

Calcolando il logaritmo negativo di entrambi i membri otteniamo finalmente la relazione approssimata per il calcolo del pH in soluzioni tampone (**equazione di Henderson-Hasselbach**)

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} k_a \cdot \frac{C_{acido}}{C_{sale}} = pk - \log_{10}\frac{C_{acido}}{C_{sale}}$$

Se ad esempio costruiamo una soluzione tampone in cui sono presenti 10^{-2} mol/L di acido fluoridrico (k_a = 3,53·10^{-4}) e 10^{-1} *mol/L* di fluoruro di sodio, la soluzione risulta tamponata a

$$pH = pk_a - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = 3{,}45 - \log\frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 4{,}45$$

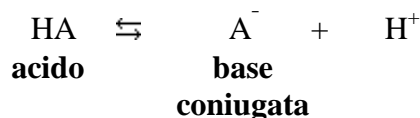
Naturalmente, se la soluzione tampone è costruita mescolando una base debole con un suo sale, si avrà

$$[OH^-] = k_b \cdot \frac{C_{base}}{C_{sale}}$$

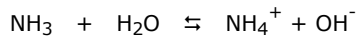
$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10} k_b \cdot \frac{C_{base}}{C_{sale}} = pk - \log_{10}\frac{C_{base}}{C_{sale}}$$

E' tuttavia possibile e conveniente utilizzare un'**unica formula risolutiva** per il calcolo del pH di un sistema tampone, considerando che l'anione che si genera dalla dissociazione di un acido debole rappresenta la sua base coniugata, la cui costante di dissociazione basica vale $K_b = K_w/K_a$

$$HA \leftrightarrows A^- + H^+$$

acido — **base coniugata**

$$pH = pk_a - \log\frac{C_{acido}}{C_{base\,coniugata}}$$

Esempio 1
Costruiamo un tampone costituito da una soluzione NH_3 10^{-1} M / NH_4Cl 10^{-2} M, lo ione ammonio NH_4^+ rappresenta l'acido coniugato dell'ammoniaca $K_b = 1,8\ 10^{-5}$ (ed ovviamente l'ammoniaca è la base coniugata dell'acido NH_4^+)

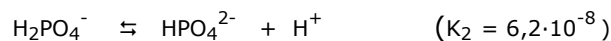
$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

La relazione per il calcolo del pH diventa

$$pH = pk_a - \log \frac{C_{acido}}{C_{base\ coniugata}} = pk_a - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

La k_a è ovviamente quella dell'acido NH_4^+ e si calcola come $k_a = k_w/k_b = 10^{-14}/\ 1,8\ 10^{-5} = 5,6\ 10^{-10}$.
$pk_a = -\log (5,6\ 10^{-10}) = 9,26$ e dunque

$$pH = pk_a - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = pk_a - \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 9,26 + 1 = 10,26$$

Esempio 2
Costruiamo un tampone costituito da una soluzione NaH_2PO_4 0,3 M / Na_2HPO_4 $5\ 10^{-2}$ M. Lo ione diidrogenofosfato $H_2PO_4^-$ rappresenta l'acido, mentre l'anione idrogeno fosfato HPO_4^{2-} rappresenta la base coniugata. Dobbiamo far riferimento all'equilibrio di seconda dissociazione dell'acido fosforico ($K_1 = 7,5{\cdot}10^{-3}$ $K_2 = 6,2{\cdot}10^{-8}$ $K_3 = 2,2{\cdot}10^{-13}$)

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows HPO_4^{2-} + H^+ \qquad (K_2 = 6,2{\cdot}10^{-8})$$

La relazione per il calcolo del pH diventa

$$pH = pk_a - \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \log\left[6,2\cdot 10^{-8}\right] - \log \frac{0,3}{5\cdot 10^{-2}} = 7,21 - 0,78 = 6,43$$

* * * * * * * *

L'equazione di Henderson-Hasselbalch può essere utilizzata anche per calcolare il pH di soluzioni tampone costruite con acidi poliprotici, a patto che le costanti di dissociazione dell'acido differiscano almeno di 2 (meglio 3) ordini di grandezza l'una dall'altra.

Esempio 1
Costruiamo una soluzione 0,3 M tamponata a pH = 8 utilizzando l'acido fosforico ($K_1 = 7,5{\cdot}10^{-3}$ $K_2 = 6,2{\cdot}10^{-8}$ $K_3 = 2,2{\cdot}10^{-13}$)
I valori delle 3 costanti di dissociazione acida dell'acido fosforico permettono di costruire tre tipi di tamponi equimolari (Ca = Cs) con pH pari a
pH = pk1 = 2,12
pH = pK2 = 7,21
pH 0 pK3 = 12,66
Per costruire un tampone a pH = 8 dobbiamo pertanto utilizzare la costante di seconda dissociazione, il cui pK è più vicino al pH desiderato (negli altri casi il tampone sarebbe inefficiente a causa di un rapporto Ca/Cs troppo distante dall'unità) e dunque il tampone utilizzerà come acido debole l'anione diidrogenofosfato $H_2PO_4^-$ e come sale (base coniugata) l'anione idrogenofosfato HPO_4^{2-}
Calcoliamo il rapporto Ca/Cs = $[H_2PO_4^-]$ / $[HPO_4^{2-}]$ che tale tampone deve possedere per portare il suo pH da 7,21 a 8. Applichiamo la relazione di Henderson-Hasselbalch ed esplicitiamo il rapporto Ca/Cs, usando come concentrazione degli ioni $[H^+] = 10^{-8}$ M (pH = 8)

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-8}}{6,2\cdot 10^{-8}} = 0,16$$

Poiché il problema richiede una concentrazione totale del tampone pari a Ca + Cs = $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0,3$ M, esplicitiamo la concentrazione dell'acido

$$Ca = [H_2PO_4^-] = 0,3 - Cs = 0,3 - [HPO_4^{2-}]$$

E sotituiamola nel rapporto delle concentrazioni trovato in precedenza

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{0,3 - [HPO_4^{2-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 0,16$$

da cui

$$C_s = [HPO_4^{2-}] = \frac{0,3}{1+0,16} = 0,259M$$

e

$$Ca = [H_2PO_4^-] = 0,3 - [HPO_4^{2-}] = 0,3 - 0,259 = 0,041 \text{ M}$$

Esempio 2
Partendo da 1 L di NH_3 0.1M (K_b =1.8 10^{-5}) calcoliamo il volume di NH_4Cl 0.1 M da aggiungere alla soluzione iniziale per avere pH = 10 ed il volume di HCl 0.3 M da aggiungere alla soluzione iniziale per avere il medesimo pH.

A) L'aggiunta di cloruro di ammonio ad una soluzione di ammoniaca produce un sistema tampone. È infatti presente l'ammoniaca NH_3 ed il suo acido coniugato (lo ione ammonio) La relazione di Henderson-Hasselbach, nella sua forma più generale, ci permette di calcolare il pH di un sistema tampone

$$pH = pk_a - \log\frac{[Acido]}{[Base]} = pk_a - \log\frac{n_{Acido}/V}{n_{Base}/V} = pk_a - \log\frac{n_{Acido}}{n_{Base}}$$

La K_a deve essere quella dell'acido ed in questo caso quindi quella dello ione ammonio che, essendo l'acido coniugato dell'ammoniaca, presenta $k_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1.8\ 10^{-5} = 5.6\ 10^{-10}$ e quindi pK_a = -log 5.6 10^{-10} = 9.26.
In un litro di soluzione 0,1 M di ammoniaca sono ovviamente presenti 0,1 mol di NH_3.
Ora indichiamo con x il volume di soluzione 0.1 M di cloruro di ammonio necessario per portare il pH a 10.
In questi x L sono presenti un numero di moli di ione ammonio pari a n = MV = 0,1x Potremo ora scrivere

$$pH = pk_a - \log\frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 9{,}26 - \log\frac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}}$$

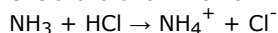
$$10 = 9{,}26 - \log\frac{0{,}1x}{0{,}1}$$

$$10 = 9{,}26 - \log x$$

$$\log x = -0{,}74$$

x = 0,182 L

B) L'aggiunta di acido cloridrico ad una soluzione di ammoniaca produce un sistema tampone. L'acido salifica infatti l'ammoniaca (una base debole) trasformandola nel cloruro di ammonio

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

In un litro di soluzione 0,1 M di ammoniaca sono presenti 0,1 mol di NH_3.
Ora indichiamo con x il numero di moli di HCl che reagiscono con l'ammoniaca per dare altrettante moli di ione ammonio NH_4^+ e necessarie per portare il pH a 10. Le moli residue di ammoniaca saranno pertanto 0,1 – x e potremo scrivere

$$pH = pk_a - \log\frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 9{,}26 - \log\frac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}}$$

$$10 = 9{,}26 - \log\frac{x}{0{,}1 - x}$$

$$\log\frac{x}{0{,}1 - x} = -0{,}74$$

$$\frac{x}{0{,}1 - x} = 10^{-0{,}74} = 0{,}182$$

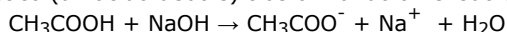
x = 0,0154 mol

Calcoliamo ora il volume di soluzione 0,3 M di HCl in cui siano presenti il medesimo numero di moli di acido

$$V = \frac{n}{M} = \frac{0{,}0154}{0{,}3} = 0{,}0513 \text{ L}$$

Esempio 3
A 700 mL di una soluzione al 6,86% in peso di acido acetico (d = 1,02 g/mL; k_a = 1,8 10^{-5}) si aggiungono 300 mL di una soluzione 1,5 M di idrossido di sodio. Calcoliamo il pH della soluzione finale.

La base forte NaOH salifica l'acido acetico (un acido debole) trasformandolo nel suo sale (acetato di sodio)

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

Calcoliamo quante moli di acido e di base reagiscono e quante moli di anione acetato si formano
Usiamo la densità per convertire il volume della soluzione di acido acetico in peso.

Peso = d x V = 1.02 g/mL x 700 mL = 714 g

Il 6.86 % di questa quantità è costituito da acido acetico. Quindi in 714 g di soluzione sono presenti

714 x 0.0686 = 48.98 g di acido acetico

Calcoliamo a quante moli corrispondono 48.98 g di acido acetico, dividendo per il suo peso molare (CH_3COOH P_M = 60 g/mol)

n = W/PM = 48.98 / 60 = **0.816** mol

Calcoliamo quante moli di idrossido di sodio sono presenti in 300 mL di una soluzione 1.5 M

n = M x V = 1.5 mol/L x 0.3 L = **0.45** mol

La reazione tra acido acetico ed idrossido di sodio avviene in rapporto molare di 1 a 1

L'idrossido di sodio è una base forte e salifica completamente l'acido debole. Dunque, 0.45 moli di idrossido reagiscono con altrettante moli di acido acetico per dare 0.45 moli di acetato di sodio. Rimangono 0.816 – 0.45 = **0.366** moli di acido acetico.

Si forma quindi una soluzione tampone contenente un acido debole (0.366 moli di acido acetico) e la sua base coniugata (0.45 moli di acetato).

Per calcolare il pH di una soluzione tampone, usiamo l'equazione Henderson-Hasselbach (pk_a = -log 1,8 10^{-5} = 4,74)

$$pH = pk_a - \log\frac{n_{Acido}}{n_{Base}} = 4{,}74 - \log\frac{n_{CH_3COOH}}{n_{CH_3COO^-}} = 4{,}74 - \log\frac{0{,}366}{0{,}45} = 4{,}83$$

NB. Come nell'esempio precedente, al posto delle concentrazioni abbiamo usato il numero di moli, poiché si trovano disciolte nel medesimo volume di soluzione, per cui nel rapporto delle concentrazioni i volumi si semplificano

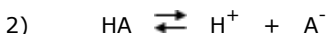
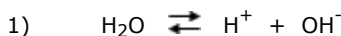
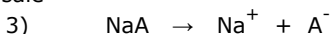
* * * * * * * *

Calcolo esatto del pH di un tampone

Nelle formule risolutive precedenti non si è tenuto conto dell'equilibrio di dissociazione dell'acqua. Ciò è possibile se la concentrazione del tampone è superiore a 10^{-6} M (evento che in pratica è sempre verificato in quanto per funzionare un tampone deve essere sufficientemente concentrato).

Per calcolare il pH esatto di una soluzione tampone è necessario tener conto simultaneamente dei seguenti due equilibri

1) $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

2) $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$

e della completa dissociazione del sale

3) $NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

Nei 2 equilibri compaiono le seguenti 4 incognite.

1) $[H^+]$ 2) $[OH^-]$ 3) $[HA]$ 4) $[A^-]$

Dobbiamo pertanto scrivere 4 equazioni indipendenti nelle 4 incognite.

Le prime due equazione si ricavano dalle equazioni di equilibrio rispettivamente dell'acido e dell'acqua

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-]$$

la terza si ottiene dal **bilancio delle cariche** (la somma di tutte le cariche positive deve essere uguale alla somma di tutte le cariche negative)

$$[H^+] + [Na^+] = [ClO^-] + [OH^-]$$

la quale, ricordando che il sale è completamente dissociato e quindi $[Na^+] = C_s$, diventa

$$[H^+] + C_s = [ClO^-] + [OH^-]$$

la quarta si ricava infine dal **bilancio di massa**. Ricordando che l'acido indissociato HA ed il suo anione A^- provengono completamente dalla dissociazione di C_a mol/L iniziali di acido e C_s mol/L iniziali di sale, potremo quindi scrivere

$$C_a + C_s = [A^-] + [HA]$$

utilizzando le 4 equazioni ed effettuando le opportune sostituzioni si ottiene

$$x^3 + (k_a + C_s)x^2 - (K_aC_a + K_w)x - K_wK_a = 0$$

con x = $[H^+]$

un'equazione di terzo grado che ci permette di calcolare il valore esatto della concentrazione totale di ioni H^+ di una soluzione tampone.

16.6.2 Meccanismo d'azione di una soluzione tampone

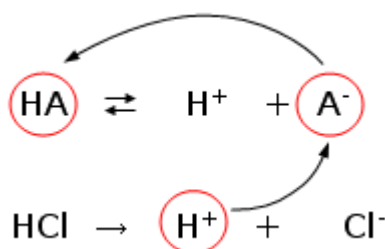
Cerchiamo ora di capire per qual motivo una soluzione tampone è in grado di mantenere praticamente invariato il suo pH.

Come si può osservare in una soluzione tampone sono presenti in elevata concentrazione sia l'acido debole indissociato che il suo anione (quest'ultimo prodotto dalla dissociazione del sale). Si noti che se fosse presente solo l'acido debole la concentrazione del suo anione sarebbe invece molto bassa in quanto l'acido è poco dissociato.

Aggiunta di un acido forte

Ora se aggiungiamo alla soluzione un acido forte, gli ioni H^+ prodotti dalla sua completa dissociazione tendono a combinarsi con gli ioni A^- della soluzione tampone per dare l'acido debole indissociato HA. Naturalmente il processo risulta efficiente solo se in soluzione è presente una elevata concentrazione di ioni A^-.

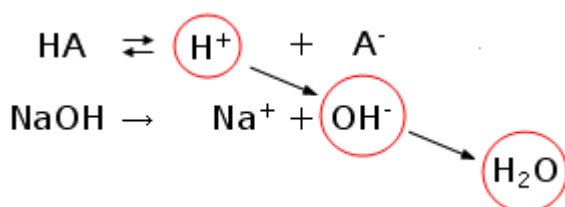
$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

L'anione A^- è quindi la frazione del tampone che si occupa di rendere minime le diminuzioni di pH

Aggiunta di una base forte

Se invece viene addizionata una base forte gli ioni OH^- prodotti dalla sua completa dissociazione si uniscono agli ioni H^+ prodotti dall'acido debole per dare acqua indissociata (l'equilibrio di dissociazione dell'acqua è infatti molto spostato verso sinistra, k_w piccola). Naturalmente man mano che gli ioni H^+ vengono sottratti all'equilibrio dell'acido debole, quest'ultimo, per il principio di Le Chatelier, si dissocia ulteriormente fornendo altri ioni H^+ che vanno a neutralizzare gli ioni OH^-.
Anche in questo caso il processo risulta efficiente solo se nella soluzione tampone è presente una elevata quantità di acido debole indissociato in grado di fornire ioni H^+.

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

L'acido indissociato HA è quindi la frazione del tampone che si occupa di rendere minimi gli aumenti di pH

Il meccanismo d'azione di una soluzione tampone si fonda dunque sulla presenza contemporanea di una elevata concentrazione di acido debole e del suo anione.
Riassumendo:

- L'acido HA intercetta gli ioni OH^- e previene l'aumento eccessivo del pH
- L'anione A^- (base coniugata) intercetta gli ioni H^+ e previene la diminuzione eccessiva del pH

Se ne deduce che un tampone sarà tanto più efficiente quanto più elevata sarà la concentrazione delle sue due specie attive (HA/A^-).

16.6.3 Capacità tampone β ed efficienza di una soluzione tampone

Una soluzione tampone può essere più o meno efficiente. L'efficienza di una soluzione tampone può essere definita sulla base della diversa capacità di minimizzare le variazioni di pH. Sono naturalmente più efficienti le soluzioni tampone che riescono a far variare il pH in misura minore a fronte di una medesima aggiunta di un acido o di una base forte.

Si può dimostrare che l'efficienza di una soluzione tampone cresce al crescere della sua concentrazione complessiva.

A parità di concentrazione totale è inoltre più efficiente la soluzione tampone che presenta un rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del sale più vicino all'unità. L'efficienza massima si ottiene quando $C_{acido}/C_{sale} = 1$. Come si può facilmente verificare in tal caso la soluzione risulta tamponata ad un pH = pk.

Una soluzione tampone è al massimo della sua efficienza quando lavora ad un pH uguale al suo pK

Per misurare l'efficienza di una soluzione tampone si calcola la sua **capacità tampone β** (o *potere tamponante*),

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

dove

Δn = aggiunta infinitesima di n moli di un acido forte (o base forte) ad 1 litro di soluzione tampone

ΔpH = variazione di pH (in valore assoluto) che tale aggiunta ha provocato

È evidente che più elevato è il valore di β e più efficiente è un tampone

Esempio 1

Stimiamo la capacità tampone di una soluzione 0,1 M in acido acetico ($K_a = 1{,}8\ 10^{-5}$) e 0,1 M in acetato di sodio.
Il pH di tale tampone è pari a

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1{,}8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}74 - 0 = 4{,}74$$

Ora immaginiamo di introdurre nel tampone una piccolissima quantità di acido forte, ad esempio 10^{-3} moli per litro di soluzione. L'anione A^- si riassocerà con le 10^{-3} moli di ioni H^+ generati dall'acido forte (e quindi la sua concentrazione diventerà $Cs - 10^{-3}$) per dare l'acido debole indissociato (e quindi la sua concentrazione diventerà $Ca + 10^{-3}$). Il pH della soluzione tampone sarà ora

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1{,}8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0{,}1+10^{-3}}{0{,}1-10^{-3}} = 4{,}74 - 0{,}0086862 = 4{,}73$$

Poiché l'aggiunta di 10^{-3} moli per litro di soluzione hanno fatto variare il pH di 0,0086862, la capacità tampone è

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{10^{-3}}{0{,}0086862} = 0{,}115\ mol/L$$

Esempio 2

Stimiamo ora la capacità tampone di una soluzione più diluita, 0,01 M in acido acetico ($K_a = 1{,}8\ 10^{-5}$) e 0,01 M in acetato di sodio. Poichè il rapporto tra Ca/Cs = 1, il pH di tale tampone è uguale a quello dell'esempio precedente

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1{,}8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0{,}01}{0{,}01} = 4{,}74 - 0 = 4{,}74$$

Ora immaginiamo di introdurre nel tampone una piccolissima quantità di acido forte, ad esempio 10^{-3} moli per litro di soluzione. L'anione A^- si riassocerà con le 10^{-3} moli di ioni H^+ generati dall'acido forte (e quindi la sua concentrazione diventerà $Cs - 10^{-3}$) per dare l'acido debole indissociato (e quindi la sua concentrazione diventerà $Ca + 10^{-3}$). Il pH della soluzione tampone sarà ora

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1{,}8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0{,}01+10^{-3}}{0{,}01-10^{-3}} = 4{,}74 - 0{,}08715 = 4{,}65$$

Poiché l'aggiunta di 10^{-3} moli per litro di soluzione hanno fatto variare il pH di 0,08715, la capacità tampone è

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{10^{-3}}{0{,}08715} = 0{,}012\ mol/L$$

La capacità tampone diminuisce dunque all'aumentare della diluizione

* * * * * * * * *

La capacità tampone β viene a volte definita come la quantità di acido (o base) forte che dovremmo aggiungere ad un tampone per ottenere una variazione di un punto del suo pH. È bene sottolineare che si tratta di una definizione teorica che, anche se formalmente corretta, può tuttavia trarre in inganno. Se infatti aggiungessimo ad un tampone una quantità di acido (o base forte) pari alla capacità tampone, la variazione del suo pH sarebbe molto maggiore di un punto di pH.
Ciò è dovuto al fatto che la capacità tampone è calcolata per un certo valore di pH del tampone e varia al variare del pH del tampone.

Quando il rapporto Ca/Cs ≠ 1 il tampone non è al massimo della sua efficienza ed inoltre la sua efficienza non è uguale in entrambe le direzioni, non essendo in grado di prevenire in egual misura sia l'aumento che la diminuzione del pH. In tal caso il tampone risulta infatti più efficiente quando lavora con la specie più concentrata.

Per non dover sopportare un'eccessiva perdita di efficienza i tamponi vengono costruiti con un pH che non supera i limiti del proprio **pK ± 1** e dunque con un rapporto Ca/Cs compreso tra 10^{-1} e 10^{1}

Esempio
Confrontiamo la capacità tampone di due tamponi aventi la medesima concentrazione totale C_{tot} = 0,2 M, ma diverso rapporto Ca/Cs
Tampone 1 - 0,1 M in acido acetico (K_a = 1,8 10^{-5}) e 0,1 M in acetato di sodio (Ca/Cs = 0.1/0.1)
Tampone 2 - 0,15 M in acido acetico (K_a = 1,8 10^{-5}) e 0,05 M in acetato di sodio (Ca/Cs = 0.15/0.05)

Il pH del **Tampone 1** è

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,1}{0,1} = 4,74 - 0 = 4,74$$

Stimiamo la sua capacità tampone introducendo 10^{-2} moli per litro di soluzione di acido forte,

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,1+10^{-2}}{0,1-10^{-2}} = 4,74 - 0,087150 = 4,65$$

Poiché l'aggiunta di 10^{-2} moli per litro di soluzione hanno fatto variare il pH di 0,087150, la capacità tampone è

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{10^{-2}}{0,087150} = 0,115\ mol/L$$

Il pH del **Tampone 2** è

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,15}{0,05} = 4,74 - 0,47712 = 4,26$$

Stimiamo la sua capacità tampone introducendo 10^{-2} moli per litro di soluzione di **acido forte**

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,15+10^{-2}}{0,05-10^{-2}} = 4,74 - 0,60206 = 4,14$$

Poiché l'aggiunta di 10^{-2} moli per litro di soluzione hanno fatto variare il pH di 0,60206 – 0,47712 = 0,12494 punti, la capacità tampone nei confronti dell'aggiunta di un acido è

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{10^{-2}}{0,12494} = 0,080\ mol/L$$

Stimiamo ora la capacità del Tampone 2 introducendo 10^{-2} moli per litro di soluzione di **base forte**

$$pH = pk - \log\frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8\cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,15-10^{-2}}{0,05+10^{-2}} = 4,74 - 0,36798 = 4,37$$

Poiché l'aggiunta di 10^{-2} moli per litro di soluzione hanno fatto variare il pH di 0,47712 – 0,36798 = 0,10914 punti, la capacità tampone nei confronti dell'aggiunta di una base è

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{10^{-2}}{0,10914} = 0,092\ mol/L$$

Il Tampone 2, pur avendo la medesima concentrazione totale, è dunque meno efficiente del Tampone 1 poichèlavora con un rapporto Ca/Cs ≠ 1. La sua efficienza è tuttavia leggermente superiore nei confronti dell'immissione di una base forte, poiché è più concentrato nell'acido debole (Cs > Cs), la specie attiva nell'intercettazione degli ioni OH^-.
La sua **capacità tampone media** è (0,080 + 0,092)/2 = 0,086 mol/L

* * * * * * * *

La capacità tampone β può essere calcolata in modo preciso tramite la seguente relazione

$$\beta = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{\left[H^+\right]} + \left[H^+\right] + \frac{C_{tot} K_a \left[H^+\right]}{\left(K_a + \left[H^+\right]\right)^2} \right)$$

Nel caso di un tampone che non lavora in condizioni di massima efficienza (Ca/Cs ≠ 1), la relazione fornisce la **capacità tampone media**.
Ricordando poi che un tampone presenta la sua massima efficienza quando Ca/Cs = 1 e quindi quando $[H^+] = K_a$, possiamo calcolare, data una certa concentrazione totale, il massimo valore che può assumere la capacità tampone

$$\beta_{\max} = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{K_a} + K_a + \frac{C_{tot} K_a K_a}{\left(K_a + K_a\right)^2} \right) = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{K_a} + K_a + \frac{C_{tot}}{4} \right)$$

In questo modo è possibile esprimere l'efficienza di un tampone anche come rapporto percentuale tra la sua capacità tampone e la sua massima capacità tampone

$$efficienza\ \% = \frac{\beta}{\beta_{\max}} \cdot 100$$

Esempio
Calcoliamo la capacità tampone di una soluzione 0,15 M in acido acetico (K_a = 1,8 10^{-5}) e 0,05 M in acetato di sodio.
Il pH del tampone è

$$pH = pk - \log \frac{C_{acido}}{C_{sale}} = -\log\left(1,8 \cdot 10^{-5}\right) - \log \frac{0,15}{0,05} = 4,74 - 0,47712 = 4,26$$

La concentrazione degli ioni H^+ in soluzione è

$$\left[H^+\right] = K_a \frac{C_a}{C_s} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,15}{0,05} = 5,4 \cdot 10^{-5} M$$

Essendo la concentrazione totale del tampone pari a C_{tot} = Ca + Cs = 0,15 + 0,05 = 0,2 M, la capacità tampone media è

$$\beta = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{\left[H^+\right]} + \left[H^+\right] + \frac{C_{tot} K_a \left[H^+\right]}{\left(K_a + \left[H^+\right]\right)^2} \right) =$$

$$= 2,303 \cdot \left(\frac{10^{-14}}{5,4 \cdot 10^{-5}} + 5,4 \cdot 10^{-5} + \frac{0,2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{\left(1,8 \cdot 10^{-5} + 5,4 \cdot 10^{-5}\right)^2} \right) = 0,086\ mol/L$$

La capacità tampone massima (che il tampone presenterebbe se lavorasse a Ca = Cs) è

$$\beta_{\max} = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{K_a} + K_a + \frac{C_{tot}}{4} \right) = 2,303 \cdot \left(\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 1,8 \cdot 10^{-5} + \frac{0,2}{4} \right) = 0,115\ mol/L$$

L'efficienza percentuale del tampone è

$$\frac{\beta}{\beta_{\max}} \cdot 100 = \frac{0,086}{0,115} \cdot 100 = 74,8\%$$

* * * * * * * *

Il sangue umano è una soluzione tamponata a pH 7,4. Tra i diversi sistemi tampone presenti nel sangue, il più importante è quello costituito dall'acido carbonico (che si produce dalla reazione dell'anidride carbonica respiratoria con l'acqua) e dallo ione bicarbonato (H_2CO_3/HCO_3^-). In effetti lo ione bicarbonato presenta una concentrazione plasmatica circa 10 volte superiore di quella dell'acido

carbonico. Il tampone plasmatico H_2CO_3/HCO_3^- è quindi lontano dalle condizioni di maggior efficienza. La maggior concentrazione di ioni bicarbonato permette però al sangue di tamponare più facilmente sostanze acide, che rappresentano i principali cataboliti versati nel sangue (acido lattico, acidi urici etc).
In altre parole l'organismo si difende meglio dagli squilibri legati ad eccesso di acidi piuttosto che ad eccesso di basi.
Sapendo che la costante di dissociazione acida dell'acido carbonico è pari a ka = 4,3 10^{-7}, possiamo scrivere

$$pH = pk - \log\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = -\log\left(4{,}3\cdot 10^{-7}\right) - \log\frac{1}{10} = 6{,}37 + 1 = 7{,}37$$

16.6.4 Limiti di applicabilità della relazione di Henderson-Hasselbach

Nell'equazione di Henderson-Hasselbach il pH di una soluzione tampone dipende solo dal valore della k_a e dal rapporto tra la concentrazione dell'acido e del suo sale, mentre è indipendente dalla concentrazione totale del tampone (Ca + Cs). Ciò è tuttavia vero solo nei limiti in cui sono soddisfatte le condizioni di approssimazione su cui si fonda la relazione di Henderson-Hasselbach (acido debole e soluzione concentrata).
Se infatti la soluzione tampone è troppo diluita ($C_{tot} < 10^{-2}$ M) il grado di dissociazione dell'acido debole aumenta e vengono meno le condizioni per accettare l'approssimazione di Henderson-Hasselbach. Tale situazione si fa ancor più evidente se l'acido non è particolarmente debole (Ka > 10^{-3}).
Si tratta più che altro di situazioni teoriche in quanto tamponi così diluiti sono inefficienti e quindi inutili da un punto di vista pratico.
Volendo tuttavia calcolare il pH di un tampone con una concentrazione compresa tra 10^{-2} M e 10^{-6} M conviene utilizzare la formula risolutiva non approssimata.
Per concentrazioni inferiori a 10^{-6} M non è più trascurabile l'equilibrio di dissociazione dell'acqua è sarebbe necessario utilizzare la formula risolutiva esatta che prevede la risoluzione di un'equazione di terzo grado. Tuttavia per tamponi così diluiti (assolutamente inutili dal punto di vista pratico) il pH è praticamente pari a 7.

Esempio
Calcoliamo il pH di una soluzione tampone 10^{-5} M in acido dicloroacetico (K_a = 3.3 10^{-2}) e 10^{-4} M in dicloroacetato di sodio.
Se applichiamo la relazione di Henderson-Hasselbach otteniamo

$$pH = -\log\left(3{,}3\cdot 10^{-2}\right) - \log\frac{10^{-5}}{10^{-4}} = 1{,}5 + 1 = 2{,}5$$

L'acido dicloroacetico non è tuttavia un acido abbastanza debole (K_a = 3.3 10^{-2}) ed il tampone è molto diluito. Usiamo allora la formula risolutiva senza approssimazioni

$$\left[H^+\right] = \frac{\sqrt{\left(C_s + K_a\right)^2 + 4C_aK_a} - \left(C_s + K_a\right)}{2} =$$

$$= \frac{\sqrt{\left(10^{-4} + 3{,}3\cdot 10^{-2}\right)^2 + 4\cdot 10^{-5}\cdot 3{,}3\cdot 10^{-2}} - \left(10^{-4} + 3{,}3\cdot 10^{-2}\right)}{2} = 9{,}97\cdot 10^{-6} M$$

e dunque
pH = log (9,97 10^{-6}) = 5

* * * * * * * * * * *

La relazione di Henderson-Hasselbach fornisce risultati errati anche nel caso di tamponi in cui il rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del suo sale (base coniugata) sia troppo alto (Ca/Cs ≥ 10^3) o troppo basso (Ca/Cs ≤ 10^{-3}): Ancora una volta si tratta di tamponi teorici in quanto il rapporto Ca/Cs è troppo distante dall'unità perché il tampone sia efficiente.

Volendo tuttavia calcolare il pH di un tampone con rapporto Ca/Cs così squilibrato conviene trattare la soluzione come se fosse presente solo la specie a maggior concentrazione, trascurando la specie chimica a concentrazione inferiore.
In altre parole, data una certa soluzione tampone (fissati Ca e Cs) esiste un valore massimo ed un valore minimo che il pH può assumere. Il valore massimo del pH si ottiene considerando solo l'effetto dell'idrolisi basica del sale (base coniugata), mentre il valore minimo del pH si ottiene considerando solo l'effetto della dissociazione dell'acido debole.

Esempio 1
Calcoliamo il pH di una soluzione tampone 0,1 M in acido acetico (K_a = 1,8 10^{-5}) e 10^{-5} M in acetato di sodio.
Se applichiamo la relazione di Henderson-Hasselbach otteniamo

$$pH = -\log\left(1,8 \cdot 10^{-5}\right) - \log\frac{0,1}{10^{-5}} = 4,7 - 4 = 0,7$$

La concentrazione dell'acido è tuttavia 10^4 volte superiore a quella del suo sale, la cui presenza potrà pertanto essere trascurata. Il più basso pH che tale soluzione potrà infatti presentare è calcolabile considerando solo la presenza dell'acido e sarà pari a

$$\left[H^+\right] = \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3} M$$

e dunque

pH = log (1,34 10^{-3}) = 2,9

Esempio 2
Calcoliamo il pH di una soluzione tampone 10^{-5} M in acido ipocloroso (K_a = 3 10^{-8}) e 10^{-1} M in ipoclorito di sodio.
Se applichiamo la relazione di Henderson-Hasselbach otteniamo

$$pH = -\log\left(3 \cdot 10^{-8}\right) - \log\frac{10^{-5}}{0,1} = 7,5 + 4 = 11,5$$

La concentrazione dell'acido è tuttavia 10^4 volte inferiore a quella del suo sale. La presenza dell'acido potrà pertanto essere trascurata. Il più basso pH che tale soluzione potrà presentare è quindi calcolabile considerando solo la presenza dell'idrolisi basica del sale e sarà pari a

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{C_s \cdot \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0,1 \cdot \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}}} = 1,83 \cdot 10^{-4} M$$

e dunque

pOH = log (1,83 10^{-4}) = 3,7

pH = 14 – 3,7 = 10,3

* * * * * * * * * *

16.6.5 Calcolo delle concentrazioni delle specie chimiche di un tampone a pH noto

Consideriamo un tampone generico che utilizzi l'acido debole biprotico H_2A, caratterizzato dai seguenti equilibri di dissociazione

1) $H_2A \leftrightarrows H^+ + HA^-$ $\qquad K_1 = \frac{\left[H^+\right]\left[HA^-\right]}{\left[H_2A\right]} = 10^{-pK_1}$

2) $HA^- \leftrightarrows H^+ + A^{2-}$ $\qquad K_2 = \frac{\left[H^+\right]\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^-\right]} = 10^{-pK_2}$

le specie chimiche presenti nel tampone sono H_2A HA^- A^{2-}
La frazione molare di ognuna di esse può essere calcolata come rapporto tra la concentrazione di ognuna e la somma delle concentrazione di tutte (concentrazione totale del tampone).

Calcoliamo, ad esempio, la frazione molare dell'acido H_2A indissociato

$$\chi_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}]}$$

usando le relazioni di equilibrio, esprimiamo le concentrazioni degli anioni a denominatore in funzione della concentrazione dell'acido indissociato

Dalla prima relazione di equilibrio

$$[HA^-] = K_1 \frac{[H_2A]}{[H^+]}$$

Dalla seconda relazione di equilibrio

$$[A^{2-}] = K_2 \frac{[HA^-]}{[H^+]} = K_1K_2 \frac{[H_2A]}{[H^+]^2}$$

sostituiamo le concentrazioni così trovate nella relazione che fornisce la frazione molare

$$\chi_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{[H_2A]+K_1\frac{[H_2A]}{[H^+]}+K_1K_2\frac{[H_2A]}{[H^+]^2}}$$

dividendo numeratore e denominatore per H_2A otteniamo

$$\chi_{H_2A} = \frac{1}{1+\frac{K_1}{[H^+]}+\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$$

e volendo usare i valori di pH e pK

$$\chi_{H_2A} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-2pH}+10^{-(pK_1+pH)}+10^{-(pK_1+pK_2)}}$$

Calcoliamo ora la frazione molare dell'anione HA^-

$$\chi_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}]}$$

ed usando, in modo analogo a quanto fatto in precedenza, le relazioni di equilibrio, per esprimere le concentrazioni a denominatore in funzione della concentrazione dell'anione HA^-, otteniamo

$$\chi_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{\frac{[H^+]}{K_1}[HA^-]+[HA^-]+\frac{K_2}{[H^+]}[HA^-]}$$

che, riordinata , fornisce

$$\chi_{HA^-} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$$

e, usando i valori di pH e pK

$$\chi_{HA^-} = \frac{10^{-(pK_1+pH)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pK_1+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}}$$

Ripetendo la procedura si ottiene per l'anione A^{2-} la seguente relazione

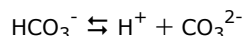
$$\chi_{A^{2-}} = \frac{K_1K_2}{\left[H^+\right]^2 + K_1\left[H^+\right] + K_1K_2}$$

e, usando i valori di pH e pK

$$\chi_{A^{2-}} = \frac{10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pK_1+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}}$$

Se del tampone è noto, oltre al pH, anche la concentrazione totale C_{tot} è possibile calcolare la concentrazione di equilibrio di ogni specie chimica moltiplicando la sua frazione molare per la concentrazione totale.

Esempio
Calcoliamo le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie chimiche di un tampone bicarbonato/carbonato 0,4 M a pH = 9,5 (acido carbonico pK_1 = 6,4; pK_2 = 10,3).
Le specie chimiche presenti in soluzione sono H_2CO_3 HCO_3^- CO_3^{2-}. Tuttavia, poiché il tampone lavora a pH = 9,5, prossimo al pK_2 dell'acido carbonico, le specie attive e più concentrate saranno quelle coinvolte nell'equilibrio di seconda dissociazione dell'acido carbonico

$$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Calcoliamo le frazioni molari e le concentrazioni di tutte le specie chimiche presenti nel tampone

$$\chi_{H_2CO_3} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-2pH} + 10^{-(pK_1+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} =$$

$$= \frac{10^{-2\cdot(9,5)}}{10^{-2(9,5)} + 10^{-(6,4+9,5)} + 10^{-(6,4+10,3)}} = 0.0007$$

in soluzione sono presenti solo 7 molecole di acido carbonico indissociato ogni 10.000 molecole carbonatiche (pari allo 0,07%)
La concentrazione dell'acido carbonico in soluzione è

$$[H_2CO_3] = 0.0007 \times 0,4\ M = 2,8\ 10^{-4}\ M$$

$$\chi_{HCO_3^-} = \frac{10^{-(pK_1+pH)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pK_1+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} =$$

$$= \frac{10^{-(6,4+9,5)}}{10^{-2(9,5)} + 10^{-(6,4+9,5)} + 10^{-(6,4+10,3)}} = 0.8626$$

L'86,26% delle molecole carbonatiche in soluzione sono costituite da anioni bicarbonato HCO_3^-
La concentrazione dell'anione bicarbonato in soluzione è

$$[HCO_3^-] = 0.8626 \times 0,4\ M = 0,345\ M$$

$$\chi_{CO_3^{2-}} = \frac{10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pK_1+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} =$$

$$= \frac{10^{-(6,4+10,3)}}{10^{-2(9,5)} + 10^{-(6,4+9,5)} + 10^{-(6,4+10,3)}} = 0.1367$$

il 13,67% delle molecole carbonatiche in soluzione sono costituite da anioni carbonato CO_3^{2-}
La concentrazione dell'anione carbonato in soluzione è

$$[CO_3^{2-}] = 0.1367 \times 0,4\ M = 0,055\ M$$

Verifichiamo il risultato applicando la relazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_2 - \log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 10,3 - \log\frac{0,345}{0,055} = 9,5$$

* * * * * * * *

Le formule ottenute per un tampone costruito utilizzando un acido biprotico possono facilmente essere estese.

Acido monoprotico HA

$$\chi_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \quad \text{e} \quad \chi_{HA} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_1}}$$

$$\chi_{A^-} = \frac{K_1}{[H^+] + K_1} \quad \text{e} \quad \chi_{A^-} = \frac{10^{-pK_1}}{10^{-pH} + 10^{-pK_1}}$$

Acido triprotico H_3A

$$\chi_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\chi_{H_3A} = \frac{10^{-3pH}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1+2pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}$$

$$\chi_{H_2A^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\chi_{H_2A^-} = \frac{10^{-(pK_1+2pH)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1+2pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}$$

$$\chi_{HA^{2-}} = \frac{K_1K_2\left[H^+\right]}{\left[H^+\right]^3 + K_1\left[H^+\right]^2 + K_1K_2\left[H^+\right] + K_1K_2K_3}$$

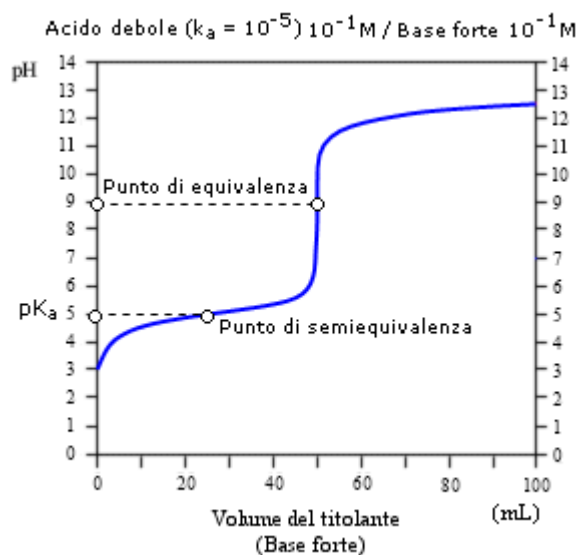
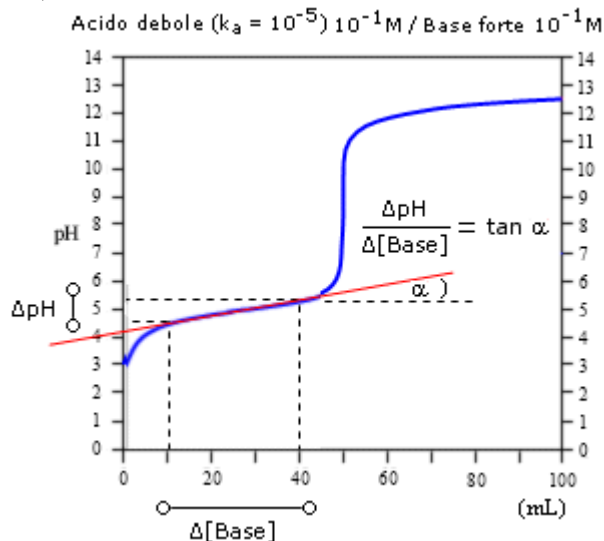
$$\chi_{HA^{2-}} = \frac{10^{-(pK_1+pK_2+pH)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1+2pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}$$

$$\chi_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{\left[H^+\right]^3 + K_1\left[H^+\right]^2 + K_1K_2\left[H^+\right] + K_1K_2K_3}$$

$$\chi_{A^{3-}} = \frac{10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}{10^{-3pH} + 10^{-(pK_1+2pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pH)} + 10^{-(pK_1+pK_2+pK_3)}}$$

16.6.6 Calcolo della K_a al punto di semiequivalenza

Un metodo semplice per determinare la costante di dissociazione di un acido (o di una base) consiste nel misurare il pH di una soluzione che contenga in egual concentrazione l'acido (o la base) ed il suo sale. In tali condizioni infatti pH = pk e quindi $[H^+] = k_a$.
Per effettuare praticamente tale misura è possibile aggiungere ad un acido debole di concentrazione nota un numero di equivalenti di una base forte pari alla metà di quelli dell'acido (**punto di semiequivalenza**). In tal modo esattamente la metà dell'acido verrà salificata.

Se non si conosce la concentrazione dell'acido debole è necessario eseguire una titolazione, (operazione di cui parleremo più estesamente in seguito), aggiungendo progressivamente piccole quantità di una base forte (titolante) e misurando il pH dopo ogni aggiunta.
La curva di titolazione (pH contro titolante) che si ottiene in questo modo, mostra un flesso orizzontale che permette di individuare il punto di semiequivalenza ed il relativo pH (e quindi il pK dell'acido debole)

Si noti come in corrispondenza del punto di semiequivalemza la curva di titolazione presenti una pendenza molto piccola, proprio a causa del comportamento tampone della soluzione. In altre parole, a grandi variazioni di base forte aggiunta alla soluzione (Δ[Base] grande), corrispondono piccole variazioni di pH (ΔpH piccolo).

Il rapporto $\frac{\Delta pH}{\Delta[Base]}$ rappresenta la pendenza della retta secante la curva di titolazione nei due punti considerati. Si può dimostrare che, per aggiunte di base estremamente piccole (per Δ[Base] che tende a zero), la retta secante si trasforma in una retta tangente ad un punto della curva di titolazione e la sua pendenza rappresenta una misura dell'efficienza del tampone.
Minore è la pendenza della retta tangente al punto e più efficiente è il tampone in quel punto.

È semplice d'altra parte verificare che il reciproco della pendenza della retta tangente ad un punto della curva di titolazione non è altro che la **capacità** del tampone.

$$capacità = \frac{\Delta[Base]}{\Delta pH}$$

Minore è la pendenza della retta tangente e maggiore è la capacità del tampone.

16.7 Elettroliti anfoteri in soluzione

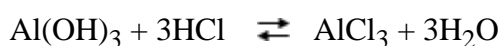
Le sostanze che in soluzione possono comportarsi sia come acidi che come basi sono dette *anfotere*.
Ad esempio il composto $Al(OH)_3$ si comporta come un acido in presenza di basi e come base in presenza di acidi.

L'idrossido di alluminio è insolubile, ma mescolato con una base forte reagisce formando dei sali, gli alluminati che passano in soluzione

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightleftarrows Na[Al(OH)_4] \quad \textit{alluminato di sodio}$$

In questo caso il comportamento acido si esplica attraverso la cattura di ioni OH^- e la formazione di ioni alluminato $Al(OH)_4^-$.

Se mescolato con acidi forti l'idrossido di alluminio si comporta come una base debole formando sali di alluminio e cedendo ioni OH^-.

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightleftarrows AlCl_3 + 3H_2O$$

16.8 Equilibri di solubilità e prodotto di solubilità k_{ps}

I sali sono elettroliti forti ed in soluzione acquosa sono quindi completamente dissociati. Ma non tutti i sali sono egualmente solubili in acqua. Esistono sali molto solubili e sali poco solubili.

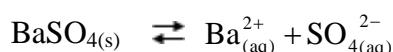
Si definisce **Solubilità** (S) di una sostanza chimica, il numero di moli di tale sostanza disciolte in un litro di soluzione satura (*Solubilità = molarità soluzione satura*).

Le sostanze chimiche possono essere classificate in base alla loro solubilità in

- **Insolubili** con solubilità inferiore a 10^{-3} M
- **Debolmente solubili** con solubilità compresa tra 10^{-3} e 10^{-1} M
- **Solubili** con solubilità superiore a 10^{-1} M

Qui tratteremo dei sali debolmente solubili ed insolubili, poiché quelli solubili sono in grado di produrre delle soluzioni talmente concentrate che il loro comportamento si discosta eccessivamente dall'idealità cui si applicano le leggi degli equilibri chimici.

Supponiamo di porre in acqua un sale poco solubile, per esempio $BaSO_4$. Una piccola parte del sale passa in soluzione e si stabilisce il seguente equilibrio

$$BaSO_{4(s)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

tra il corpo di fondo indissociato che non si è disciolto ed è quindi allo stato solido, e la soluzione satura dei suoi ioni.

In questo caso particolare si trova che all'equilibrio, alla temperatura di 25°C, le concentrazioni degli ioni in soluzione sono

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1{,}04 \cdot 10^{-5}\ mol/L$$

Tenendo presente che ogni mole di solfato di bario che si scioglie, si dissocia in uno ione bario e in un anione solfato, la solubilità del solfato di bario sarà quindi $S = 1{,}04 \cdot 10^{-5}\ mol/L$.

In molti casi risulta più conveniente esprimere la solubilità in grammi di sale disciolto in un litro di soluzione satura. E' evidente che per ottenere tale valore è sufficiente moltiplicare la molarità per il peso molare del sale.

Ad esempio, sapendo che il peso molare del solfato di bario è 233 *g/mol*, la sua solubilità espressa in g/L vale

$$S = 1{,}04 \cdot 10^{-5}\ mol/L \cdot 233\ g/mol = 2{,}42 \cdot 10^{-3}\ g/L$$

Tra il corpo di fondo indissociato e gli ioni presenti nella soluzione satura esiste un equilibrio dinamico. All'equilibrio infatti per ogni molecola di sale che passa in soluzione e si dissocia, una molecola di sale si forma per unione degli ioni in soluzione e si deposita sul fondo.

Anche per tale equilibrio è naturalmente possibile scrivere la relativa equazione

$$k = \frac{\left[Ba^{2+}\right] \cdot \left[SO_4^{\ 2-}\right]}{[BaSO_4]}$$

Trattandosi però di un equilibrio eterogeneo in cui la concentrazione del solido indissoluto è costante, esso viene espresso inglobando la concentrazione del solido nella costante di equilibrio

$$k_{ps} = k \cdot \left[BaSO_4\right] = \left[Ba^{2+}\right] \cdot \left[SO_4^{\ 2-}\right]$$

La nuova costante prende il nome di **prodotto di solubilità** o k_{ps}.

Naturalmente il prodotto di solubilità è una costante solo a temperatura costante e descrive solo soluzioni sature. In una soluzione non satura il prodotto delle concentrazioni ioniche è inferiore al prodotto di solubilità.

E' infine evidente che tanto minore è il valore del prodotto di solubilità tanto meno solubile è il sale e viceversa. Esiste infatti una precisa relazione tra solubilità e prodotto di solubilità. Tale relazione non è però identica per tutti i sali, ma dipende dalla stechiometria del sale (in altre parole dal numero di ioni dissociabili).
Ad esempio
per sali del *tipo AB* che si dissociano in due soli ioni vale la seguente relazione

$$k_{ps} = S^2$$

per sali del *tipo A_2B o AB_2* che si dissociano in tre ioni vale

$$k_{ps} = 4S^3$$

Ciò significa che se vogliamo confrontare le solubilità di due sali analizzando le rispettive k_{ps} possiamo farlo solo nel caso in cui i due sali possiedano la stessa stechiometria.

Ad esempio possiamo affermare che FeS (k_{ps} =$3,7 \cdot 10^{-19}$) è meno solubile di AgBr (k_{ps} = $5 \cdot 10^{-13}$) poiché entrambi i sali si dissociano in due ioni.
Ma se vogliamo confrontare le solubilità di SrF_2 (k_{ps} = $2,8 \cdot 10^{-9}$) e di $SrSO_4$ (k_{ps} = $3,8 \cdot 10^{-7}$) non possiamo semplicemente basarci sui valori dei rispettivi k_{ps}, ma dobbiamo calcolarci le solubilità

Se indichiamo con x il numero di moli di SrF_2 che si sciolgono e si dissociano in x moli di ioni Sr^{2+} e 2x moli di ioni F^-, ed osserviamo che x rappresenta anche la solubilità del sale, possiamo scrivere

$$k_{ps} = \left[Sr^{2+}\right] \cdot \left[F^-\right]^2 = x \cdot (2x)^2 = 2,8 \cdot 10^{-9}$$

e quindi

$$S_{SrF_2} = x = \sqrt[3]{\frac{k_{ps}}{4}} = 8,9 \cdot 10^{-4} mol / L$$

Se ora indichiamo con y il numero di mol/L di $SrSO_4$ che si sciolgono (e quindi y = S) e si dissociano in y ioni Sr^{2+} e y ioni SO_4^{2-}, possiamo scrivere

$$k_{ps} = [Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = y^2 = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

e quindi

$$S_{SrSO_4} = y = \sqrt[2]{k_{ps}} = 6,2 \cdot 10^{-4} mol/L$$

Contrariamente a quanto poteva sembrare confrontando le k_{ps}, SrF_2 è più solubile di $SrSO_4$.

La conoscenza di k_{ps} ci permette di prevedere le condizioni in cui si forma un precipitato. E' sufficiente infatti che la concentrazione di uno degli ioni in soluzione sia tale per cui venga superato il valore di k_{ps} perché parte del sale precipiti.

16.8.1 Effetto dello ione comune

E' il caso ad esempio dell'aggiunta alla soluzione di un sale (o di un generico elettrolita poco solubile) di un elettrolita molto solubile che abbia con il primo uno ione in comune.
Per il principio di Le Chatelier l'equilibrio di solubilità del sale poco solubile si sposterà allora verso sinistra, con formazione di sale indissociato insolubile, il quale precipita.

Il valore di k_{ps} rimane naturalmente invariato, mentre, per effetto della precipitazione, diminuisce la solubilità del sale.

Esempio

Vediamo come varia la solubilità del cloruro di argento (k_{ps} = $1,56 \cdot 10^{-10}$) se ad un litro di soluzione satura vengono aggiunte 10^{-2} moli di HCl.
L'equilibrio di solubilità del cloruro di argento è

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

tenendo conto che per ogni x moli ad AgCl che si dissociano si formano x moli di ioni Ag^+ e x moli di ioni Cl^-, il prodotto di solubilità vale

$$k_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = x^2$$

e la sua solubilità iniziale è

$$S_{AgCl} = x = \sqrt{k_{ps}} = 1,25 \cdot 10^{-5} mol/L$$

Se ora introduciamo nella soluzione 10^{-2} moli di acido cloridrico, ciò equivale ad aggiungere 10^{-2} moli di ioni H^+ e 10^{-2} moli di ioni Cl^-.
Parte degli ioni Cl^- si uniranno con gli ioni Ag^+ presenti in soluzione per ridare AgCl indissociato (che precipita), fino al punto in cui non venga nuovamente rispettato il valore di k_{ps}.

All'equilibrio dovranno rimanere in soluzione y ioni Ag^+ e (10^{-2} + y) ioni Cl^- in modo che il loro prodotto sia uguale a k_{ps}. Possiamo allora scrivere

$$k_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = y \cdot (10^{-2} + y)$$

Tenendo infine conto che y dovrà essere minore di x e quindi trascurabile rispetto a 10^{-2}, possiamo scrivere

$$k_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = y \cdot 10^{-2}$$

che risolta fornisce

$y = [Ag^+] = 1{,}56 \cdot 10^{-8}$ mol/L,
la concentrazione degli ioni Cl- sarà naturalmente pari a $[Cl^-] = 10^{-2} + 1{,}56 \cdot 10^{-8} = 10^{-2}$ mol/L, mentre la solubilità del sale sarà naturalmente pari alla concentrazione dello ione presente in quantità minore e quindi $S_{AgCl} = [Ag^+] = 1{,}56 \cdot 10^{-8}$ mol/L

Come si può osservare la solubilità è diminuita di 3 ordini di grandezza, a causa della precipitazione di $1{,}248 \cdot 10^{-5}$ (x - y) moli di AgCl.

16.8.2 Equilibrio di solubilità e precipitazione

La conoscenza del valore del prodotto di solubilità permette di prevedere se, date certe condizioni, abbia luogo la formazione di un precipitato. Poiché le concentrazioni che compaiono nella relazione del prodotto di solubilità k_{ps} sono le concentrazioni della soluzione satura, si avrà la formazione di un precipitato ogniqualvolta le concentrazioni degli ioni in soluzione siano tali per cui venga superato il valore di k_{ps}.
Il prodotto delle concentrazioni degli ioni in soluzione è detto **prodotto ionico.** Si ha dunque precipitazione se, per un dato sale, il prodotto ionico è maggiore del suo prodotto di solubilità.

Esempio 1
Calcoliamo a che pH inizia a precipitare $Mg(OH)_2$ (k_{ps} = 5,4 10^{-12}) in una soluzione 0,2 M di $MgCl_2$.

Nella soluzione sono presenti 0,2 mol/L di ioni Mg^{2+} provenienti dalla completa dissociazione del cloruro di magnesio. Indichiamo allora con x la concentrazione di ioni OH^- oltre la quale precipita l'idrossido di magnesio in una soluzione contenente 0,2 mol/L di ioni Mg^{2+}

$$k_{ps} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 0{,}2\,x^2 = 5{,}4\;10^{-12}$$

$$x = \left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{k_{ps}}{0{,}2}} = \sqrt{\frac{5{,}4 \cdot 10^{-12}}{0{,}2}} = 5{,}2 \cdot 10^{-6}\,mol/L$$

il pH al quale inizia a precipitare l'idrossido sarà pertanto

$$pH = -\log_{10}\left[H^+\right] = -\log_{10}\frac{k_w}{\left[OH^-\right]} = -\log_{10}\frac{10^{-14}}{5,2 \cdot 10^{-6}} = -\log_{10}\left(1,9 \cdot 10^{-9}\right) = 8.7$$

Esempio 2
A 50 mL di una soluzione 0,1 M di $AgNO_3$ vengono addizionati 50 mL di una soluzione 5 10^{-2} M di K_2CrO_4. Calcoliamo quanti grammi di Ag_2CrO_4 (k_{ps} = 1,1 10^{-12}) precipitano e le concentrazioni di Ag^+ e CrO_4^{2-} presenti nella soluzione satura.

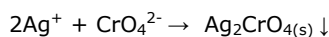
In 50 mL di soluzione 0,3 M di $AgNO_3$ sono presenti un numero di moli ioni Ag^+ pari a

$$n = M\,V = 0{,}3\ mol/L \times 0{,}05\ L = 1{,}5\;10^{-2}\ mol$$

In 50 mL di soluzione 5 10^{-2} M di K_2CrO_4 sono presenti un numero di moli di CrO_4^{2-} pari a

$$n = M\,V = 5\;10^{-2}\ mol/L \times 0{,}05\ L = 2{,}5\;10^{-3}\ mol$$

Gli ioni Ag^+ si riassociano con gli ioni CrO_4^{2-} nel rapporto di 2 a 1 secondo la reazione

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_{4(s)} \downarrow$$

Se ora supponiamo che tutte le 2,5 10^{-3} moli dell'anione cromato (in difetto rispetto allo ione argento) si riassocino con le 5 10^{-3} moli di Ag^+, precipiteranno 2,5 10^{-3} moli di Ag_2CrO_4, e rimarrà in soluzione un eccesso di ioni Ag^+ pari a (1,5 10^{-2} - 5 10^{-3}) = 10^{-2} moli, le quali, in un volume totale di 50 + 50 = 100 mL, presenteranno una concentrazione

$$M = n/V = 10^{-2}\ mol : 0{,}1\ L = 10^{-1}\ mol/L$$

Tuttavia l'anione cromato CrO_4^{2-} non può precipitare completamente ed in soluzione ne deve rimanere una quantità x e quindi anche un'ulteriore quantità 2x di ione Ag^+ tali da soddisfare il prodotto di solubilità del cromato di argento

$$k_{ps} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = (10^{-1} + 2x)^2\,x = 1{,}1\;10^{-12}$$

essendo la k_{ps} molto piccola possiamo ipotizzare che la quantità x sia piccola e trascurabile rispetto alla concentrazione 10^{-1} M di Ag^+ già presente in soluzione. In altre parole assumiamo che

$$(10^{-1} + 2x) \approx 10^{-1}$$

e dunque

$$k_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (10^{-1} + 2x)^2 x \approx (10^{-1})^2 x = 1{,}1\ 10^{-12}$$

$$x = \frac{k_{ps}}{(10^{-1})^2} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}\, mol/L$$

Verifichiamo che l'approssimazione effettuata sia accettabile.

$$(10^{-1} + 2x) = (10^{-1} + 2{,}2\ 10^{-10}) \approx 10^{-1}$$

La x calcolata è di ben 9 ordini di grandezza inferiore alla concentrazione di Ag^+ già presente in soluzione. Dunque in soluzione rimangono

$$[CrO_4^{2-}] = 1{,}1\ 10^{-10}\ mol/L$$
$$[Ag^+] = 10^{-1}\ mol/L$$

Infine, rispetto alle 2,5 10^{-3} moli di Ag_2CrO_4 delle quali avevamo inizialmente calcolato la precipitazione, la piccola quantità di CrO_4^{2-} che non precipita (1,1 10^{-10} mol/L) risulta ovviamente trascurabile. Avendo il cromato d'argento peso molare pari a P_M = 331,74 g/mol, sono precipitati

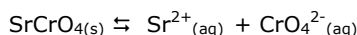
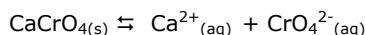
$$n \times P_M = (2{,}5\ 10^{-3}\ mol) \times (331{,}74\ g/mol) = 0{,}83\ g$$

Esempio 3

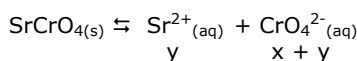
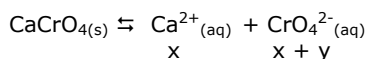
Calcoliamo la concentrazione degli ioni in una soluzione che sia contemporaneamente satura in $CaCrO_4$ (k_{ps} = 7,1 10^{-4}) e $SrCrO_4$ (k'_{ps} = 3,6 10^{-5}).

Nella soluzione devono essere contemporaneamente soddisfatti i seguenti due equilibri

$$CaCrO_{4(s)} \leftrightarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$SrCrO_{4(s)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Come si può osservare i due sali presentano l'anione in comune e quindi ciascun equilibrio è più spostato verso sinistra di quanto non avverrebbe se ciascun sale fosse presente da solo in soluzione. In altre parole la solubilità di ciascun sale risulta inferiore.
Se indichiamo con x la solubilità del sale di calcio e con y la solubilità del sale di stronzio dovrà essere

$$\begin{array}{ccc} CaCrO_{4(s)} \leftrightarrows & Ca^{2+}_{(aq)} & + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & x & x + y \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} SrCrO_{4(s)} \leftrightarrows & Sr^{2+}_{(aq)} & + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & y & x + y \end{array}$$

e quindi

1) $k_{ps} = [Ca^{2+}] [CrO_4^{2-}] = x (x + y) = 7{,}1\ 10^{-4}$

2) $k'_{ps} = [Sr^{2+}] [CrO_4^{2-}] = y (x + y) = 3{,}6\ 10^{-5}$

esplicitiamo y dalla 1)

3) $$y = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-4}}{x} - x$$

e sostituiamolo nella 2)

$$y(x+y) = \left(\frac{7{,}1 \cdot 10^{-4}}{x} - x\right)\left(x + \frac{7{,}1 \cdot 10^{-4}}{x} - x\right) = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$$

da cui

$$x = 2{,}6\ 10^{-2}$$

che, sostituito nella 3) ci dà

$$y = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-4}}{x} - x = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-4}}{2{,}6 \cdot 10^{-2}} - 2{,}6 \cdot 10^{-2} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$$

Le concentrazioni saranno pertanto pari a

$[Ca^{2+}]$ = x = 2,6 10^{-2} M

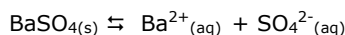
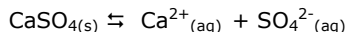
$[Sr^{2+}]$ = y = 1,3 10^{-3} M

$[CrO_4^{2-}]$ = (x + y) = 2,7 10^{-2}

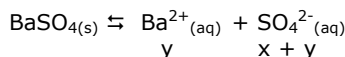
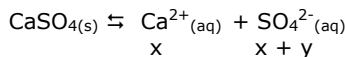
Esempio 4
Calcoliamo la concentrazione degli ioni in una soluzione che sia contemporaneamente satura in $CaSO_4$ (k_{ps} = 7,1 10^{-5}) e $BaSO_4$ (k'_{ps} = 1,1 10^{-10}).

Nella soluzione devono essere contemporaneamente soddisfatti i seguenti due equilibri

$$CaSO_{4(s)} \leftrightarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$BaSO_{4(s)} \leftrightarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Come si può osservare i due sali presentano l'anione in comune e quindi ciascun equilibrio è più spostato verso sinistra di quanto non avverrebbe se ciascun sale fosse presente da solo in soluzione. Come nell'esempio precedente, se indichiamo con x la solubilità del sale di calcio e con y la solubilità del sale di stronzio dovrà essere

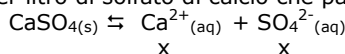
$$\begin{array}{ccc} CaSO_{4(s)} \leftrightarrows & Ca^{2+}_{(aq)} & + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & x & x + y \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} BaSO_{4(s)} \leftrightarrows & Ba^{2+}_{(aq)} & + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & y & x + y \end{array}$$

e quindi

1) $k_{ps} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = x (x + y) = 7{,}1\ 10^{-5}$

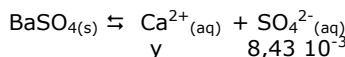
2) $k'_{ps} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = y (x + y) = 1{,}1\ 10^{-10}$

Tuttavia, rispetto all'esempio precedente, il problema può essere risolto attraverso una trattazione semplificata. I due prodotti di solubilità differiscono infatti per circa 4 ordini di grandezza. Possiamo pertanto supporre che la concentrazione dello ione comune SO_4^{2-} sia in pratica determinata solo dal sale più solubile ($CaSO_4^{2-}$) mentre il contributo del sale meno solubile sia trascurabile.
Indichiamo dunque con x il numero di moli per litro di solfato di calcio che passano nella soluzione satura

$$\begin{array}{ccc} CaSO_{4(s)} \leftrightarrows & Ca^{2+}_{(aq)} & + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & x & x \end{array}$$

$$k_{ps} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = x^2 = 7{,}1\ 10^{-5}$$

$$x = \left[Ca^{2+}\right] = \left[SO_4^{\ 2-}\right] = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{7{,}1 \cdot 10^{-5}} = 8{,}43 \cdot 10^{-3}$$

possiamo usare ora la concentrazione dell'anione solfato nel prodotto di solubilità del sale meno solubile per calcolare la concentrazione del Ba^{2+}.

$$\begin{array}{ccc} BaSO_{4(s)} \leftrightarrows & Ca^{2+}_{(aq)} & + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \\ & y & 8{,}43\ 10^{-3} \end{array}$$

$$k'_{ps} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = y(8{,}43\ 10^{-3}) = 1{,}1\ 10^{-10}$$

$$y = \left[Ba^{2+}\right] = \frac{k'_{ps}}{\left[SO_4^{\ 2-}\right]} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-10}}{8{,}43 \cdot 10^{-3}} = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$$

Esempio 5
A 100 mL di una soluzione 9 10^{-3} M di Ag_2SO_4 vengono addizionati 100 mL di una soluzione 1,25 10^{-2} M di $BaCl_2$. Calcoliamo le concentrazioni degli ioni in soluzione sapendo che la k_{ps} di AgCl è 1,8 10^{-10} e la k_{ps} di $BaSO_4$ è 1,1 10^{-10}.

Si formano 200 mL di soluzione in cui sono presenti

n = M x V = 9 10^{-3} mol/L x 0,1 L = 9 10^{-4} mol di Ag_2SO_4 completamente dissociate in

1,8 10^{-3} mol di Ag^+ con concentrazione $[Ag^+]$ = n/V = 1,8 10^{-3} mol / 0,2 L = 9 10^{-3} mol/L
9 10^{-4} mol di SO_4^{2-} con concentrazione $[SO_4^{2-}]$ = n/V = 9 10^{-4} mol / 0,2 L = 4,5 10^{-3} mol/L

n = M x V = 1,25 10^{-2} mol/L x 0,1 L = 1,25 10^{-3} mol di $BaCl_2$ completamente dissociate in

1,25 10^{-3} mol di Ba^{2+} con concentrazione $[Ba^{2+}]$ = n/V = 1,25 10^{-3} mol / 0,2 L = 6,25 10^{-3} mol/L
2,5 10^{-3} mol di Cl^- con concentrazione $[Cl^-]$ = n/V = 2,5 10^{-3} mol / 0,2 L = 1,25 10^{-2} mol/L

Le concentrazioni in soluzione eccedono i prodotti di solubilità sia di AgCl che di $BaSO_4$, i quali dunque precipiteranno

$[Ag^+] [Cl^-] = (9\ 10^{-3}) \times (1{,}25\ 10^{-2}) = 1{,}1\ 10^{-4} > 1{,}8\ 10^{-10}$

$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = (6{,}25\ 10^{-3}) \times (4{,}5\ 10^{-3}) = 2{,}8\ 10^{-5} > 1{,}1\ 10^{-10}$

Per ciascun sale poco solubile si individua lo ione presente in difetto e se ne ipotizza la completa precipitazione calcolando il numero di moli residue dell'altro ione.

- Per AgCl abbiamo inizialmente in soluzione

$1,8\ 10^{-3}$ mol di Ag^+ contro $2,5\ 10^{-3}$ mol di Cl^-
(in difetto) **(in eccesso)**

$1,8\ 10^{-3}$ moli di Ag^+ si riassociano con altrettante moli di Cl^- e precipitano mentre rimangono in soluzione ($2,5\ 10^{-3}$ - $1,8\ 10^{-3}$) = $7,0\ 10^{-4}$ moli di Cl^-, corrispondenti ad una concentrazione residua

$$[Cl^-]_{res} = n/V = 7,0\ 10^{-4}\ mol / 0,2\ L = 3,5\ 10^{-3}\ mol/L$$

Tuttavia lo ione Ag^+ non può precipitare completamente ed in soluzione ne deve rimanere una quantità x e quindi anche un'ulteriore quantità x di ione Cl^- (che si aggiungerà a quella residua) tali da soddisfare il prodotto di solubilità del cloruro di argento

$$k_{ps} = [Ag^+]\ [Cl^-] = x\ ([Cl^-]_{res} + x) = x\ (3,5\ 10^{-3} + x) = 1,8\ 10^{-10}$$

trascurando la x nella somma otterremo

$$x = [Ag^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3,5 \cdot 10^{-3}} = 5,1\ 10^{-8}$$

$$[Cl^-] = ([Cl^-]_{res} + x) = (3,5\ 10^{-3} + 5,1\ 10^{-8}) = 3,5\ 10^{-3}$$

- Per $BaSO_4$ abbiamo inizialmente in soluzione

$1,25\ 10^{-3}$ mol di Ba^{2+} contro $9\ 10^{-4}$ mol di SO_4^{2-}
(in eccesso) **(in difetto)**

$9\ 10^{-4}$ moli di SO_4^{2-} si riassociano con altrettante moli di Ba^{2+} e precipitano mentre rimangono in soluzione ($1,25\ 10^{-3}$ - $9\ 10^{-4}$) = $3,5\ 10^{-4}$ moli di Ba^{2+}, corrispondenti ad una concentrazione residua

$$[Ba^{2+}]_{res} = n/V = 3,5\ 10^{-4}\ mol / 0,2\ L = 1,75\ 10^{-3}\ mol/L$$

Tuttavia lo ione SO_4^{2-} non può precipitare completamente ed in soluzione ne deve rimanere una quantità y e quindi anche un'ulteriore quantità y di ione Ba^{2+} (che si aggiungerà a quella residua) tali da soddisfare il prodotto di solubilità del solfato di bario

$$k_{ps} = [Ba^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = ([Ba^{2+}]_{res} + y)\ y = (1,75\ 10^{-3} + y)\ y = 1,1\ 10^{-10}$$

trascurando la y nella somma otterremo

$$y = [SO_4^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1,75 \cdot 10^{-3}} = 6,3\ 10^{-8}$$

$$[Ba^{2+}] = ([Ba^{2+}]_{res} + y) = (1,75\ 10^{-3} + 6,3\ 10^{-8}) = 1,75\ 10^{-3}$$

Esempio 6
In un litro di soluzione sono presenti 0,15 moli di CuBr e 0,25 moli di AgCl. Calcoliamo le concentrazioni degli ioni in soluzione sapendo che AgBr (k_{ps} 5.0 10^{-13}), AgCl (k_{ps} = 1,6 10^{-10}), CuBr (k_{ps} = 4,9 10^{-9}) e CuCl (k_{ps} = 1,4 10^{-6})

In soluzione sono presenti i 4 ioni Cu^+ Ag^+ Br^- e Cl^- le cui concentrazioni devono soddisfare gli equilibri di solubilità di tutti e 4 i sali poco solubili che si possono formare.
Notiamo poi che la k_{ps} di AgBr presenta il valore più piccolo e quindi questo sale inizierà a precipitare sottraendo ioni agli altri sali che sposteranno il loro equilibrio verso destra aumentando in tal modo la loro solubilità.

Per risolvere questo tipo di problemi in cui compaiono più sali poco solubili con ioni in comune, si calcola il numero di moli con cui è presente ciascun ione e poi si immagina di far precipitare i Sali ad iniziare dal meno solubile in ordine di solubilità crescente.

Il numero di **moli iniziali** con cui è presente ciascun ione è

0,15 moli di Cu^+ 0,15 moli di Br^- 0,25 moli di Ag^+ 0,25 moli di Cl^-

Per ciascun sale poco solubile si individua lo ione presente in difetto e se ne ipotizza la completa precipitazione calcolando il numero di moli residue dell'altro ione.

- Per AgBr, il sale meno solubile (k_{ps} 5.0 10^{-13}) abbiamo inizialmente

0,25 mol di Ag^+ contro 0,15 mol di Br^-
(in eccesso) **(in difetto)**

Precipitano 0,15 moli di AgBr e rimangono 0,10 moli residue di Ag^+. Complessivamente ora gli altri tre Sali hanno a disposizione le seguenti moli residue

0,15 moli di Cu^+ 0 moli di Br^- 0,10 moli di Ag^+ 0,25 moli di Cl^-

- Per AgCl che presenta il terzo valore di solubilità (k_{ps} 1.6 10^{-13}) sono disponibili

0,10 mol di Ag^+ contro 0,25 mol di Cl^-
(in difetto) **(in eccesso)**

Precipitano 0,10 moli di AgCl e rimangono 0,15 moli residue di $Cl^{-\cdot}$ Complessivamente ora gli altri due sali hanno a disposizione le seguenti moli residue

0,15 moli di Cu^+ 0 moli di Br^- 0 moli di Ag^+ 0,15 moli di Cl^-

- Per CuBr, che presenta il terzo valore di solubilità (k_{ps} 4.9 10^{-9}) sono disponibili

0,15 mol di Cu^+ contro 0 mol di Br^-
(in eccesso) **(in difetto)**

e quindi non precipita. Tutto il CuBr che inizialmente era presente nel sistema si è disciolto e d i suoi ioni hanno contribuito alla formazione dei precipitati degli altri tre Sali.

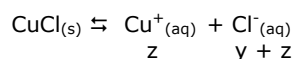
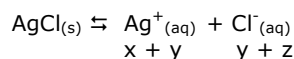
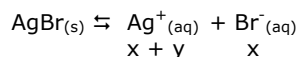
- Per CuCl, che presenta il quarto valore di solubilità (k_{ps} 1.4 10^{-6}) sono disponibili

0,15 mol di Cu^+ contro 0.15 mol di Cl^-

e quindi precipitano 015 moli di CuCl senza lasciare ioni residui in soluzione.
Dunque abbiamo una soluzione satura nei tre sali AgBr, AgCl e CuCl
Se ora indichiamo con
x la solubilità do AgBr
y la solubilità di AgCl
z la solubilità di CuCl
possiamo scrivere

$$AgBr_{(s)} \leftrightarrows \underset{x+y}{Ag^+_{(aq)}} + \underset{x}{Br^-_{(aq)}}$$

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrows \underset{x+y}{Ag^+_{(aq)}} + \underset{y+z}{Cl^-_{(aq)}}$$

$$CuCl_{(s)} \leftrightarrows \underset{z}{Cu^+_{(aq)}} + \underset{y+z}{Cl^-_{(aq)}}$$

e quindi

1) $k_{ps} = [Ag^+]\,[Br^-] = (x + y)\,x = 5{,}0\ 10^{-13}$

2) $k'_{ps} = [Ag^+]\,[Cl^-] = (x + y)\,(y + z) = 1{,}6\ 10^{-10}$

3) $k''_{ps} = [Cu^+]\,[Cl^-] = z\,(y + z) = 1{,}4\ 10^{-6}$

Un sistema di 3 equazioni in 3 incognite. Risolvendo rispetto alla x si ottiene

$$x = \left[Br^-\right] = \sqrt{\frac{k_{ps}{}^2 \cdot \left(k'_{ps} + k''_{ps}\right)}{k'_{ps} \cdot \left(k_{ps} + k'_{ps}\right)}} = 3{,}692 \cdot 10^{-6}$$

sostituendo il valore trovato nella 1) calcoliamo $[Ag^+]$

$$\left[Ag^+\right] = \frac{k_{ps}}{\left[Br^-\right]} = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-13}}{3{,}692 \cdot 10^{-6}} = 1{,}354 \cdot 10^{-7}$$

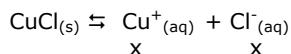
sostituendo il valore trovato nella 2) calcoliamo $[Cl^-]$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{k'_{ps}}{\left[Ag^+\right]} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-10}}{1{,}354 \cdot 10^{-7}} = 1{,}182 \cdot 10^{-3}$$

sostituendo il valore trovato nella 3) calcoliamo $[Cu^+]$

$$\left[Cu^{+}\right]=\frac{k''_{ps}}{\left[Cl^{-}\right]}=\frac{1{,}4\cdot 10^{-6}}{1{,}182\cdot 10^{-3}}=1{,}184\cdot 10^{-3}$$

Tuttavia, anche in questo caso, il problema poteva essere risolto attraverso una trattazione semplificata. I tre prodotti di solubilità differiscono infatti per diversi ordini di grandezza. Possiamo pertanto supporre che la concentrazione di Cu^{+} e Cl^{-} sia in pratica determinata solo dal sale più solubile (CuCl).
Indichiamo dunque con x il numero di moli per litro di cloruro rameoso presenti nella soluzione satura

$$CuCl_{(s)} \leftrightarrows \underset{x}{Cu^{+}_{(aq)}} + \underset{x}{Cl^{-}_{(aq)}}$$

$$k''_{ps} = [Cu^{+}]\,[Cl^{-}] = x^{2} = 1{,}4\ 10^{-6}$$

$$x=\left[Cu^{+}\right]=\left[Cl^{-}\right]=\sqrt{k''_{ps}}=\sqrt{1{,}4\cdot 10^{-6}}=1{,}183\cdot 10^{-3}$$

Come si può osservare la concentrazione è praticamente identica a quella calcolata con il metodo esatto. Note le concentrazioni $[Cu^{+}]$ e $[Cl^{-}]$ è poi semplice, sostituendole negli altri prodotti di solubilità, calcolare le concentrazioni $[Ag^{+}]$ e $[Br^{-}]$.

16.8.3 Equilibrio di solubilità, idrolisi e pH

Il calcolo della solubilità di un elettrolita poco solubile risulta più complesso nel caso in cui uno degli ioni che compongono l'elettrolita partecipi ad un equilibrio di idrolisi.

In questo caso infatti lo ione viene sottratto all'equilibrio di solubilità, essendo coinvolto nell'equilibrio di idrolisi, e ciò fa aumentare la solubilità dell'elettrolita.

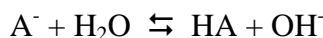
Ciò avviene quando l'anione del sale poco solubile proviene da un acido debole e quindi in soluzione dà idrolisi basica o quando, più raramente, il catione del sale poco solubile in soluzione presenta un comportamento acido.

In entrambi i casi variazioni di pH possono modificare la solubilità

Solubilità ed idrolisi basica
Se, ad esempio, sciogliamo in acqua un generico sale poco solubile MA, in cui l'anione A^{-} proviene dall'acido debole HA, in soluzione avremo, in competizione reciproca, sia l'equilibrio di solubilità

$$MA_{(s)} \leftrightarrows M^{+}_{(aq)} + A^{-}_{(aq)}$$

che l'equilibrio di idrolisi

$$A^{-} + H_2O \leftrightarrows HA + OH^{-}$$

Poiché l'equilibrio di idrolisi sottrae ioni A^{-} all'equilibrio di solubilità, quest'ultimo, per il principio di Le Chatelier, si sposterà verso destra, per ridare gli ioni A^{-}. In tal modo una maggior quantità di $MA_{(s)}$ passa in soluzione e la solubilità del sale risulta maggiore rispetto a quella che avremo avuto in assenza di idrolisi.

Per risolvere in modo esatto questo tipo di problema dovremmo considerare contemporaneamente i due equilibri che si disturbano reciprocamente e calcolare le quantità di equilibrio che li soddisfano entrambi. Se indichiamo con x il numero di moli per litro di soluzione di AB che si sciolgono (x è dunque la solubilità S del sale) e con y le moli per litro dello ione A^{-} che si idrolizzano, possiamo scrivere

$$k_{ps}=\left[M^{+}\right]\cdot\left[A^{-}\right]=x\cdot\left(x-y\right)$$

$$k_h = \frac{k_w}{k_a} = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{y^2}{(x-y)}$$

un sistema di due equazioni in due incognite, che, risolto rispetto alla x, fornisce la seguente equazione di quarto grado

$$x^4 - 2k_{ps}x^2 - k_h k_{ps} x + k_{ps}^{\ 2} = 0$$

Si utilizzano pertanto dei metodi approssimati che vedremo in seguito con alcuni esempi.

Si tenga inoltre presente che per effetto dell'idrolisi il pH della soluzione può cambiare. In particolare il pH si modifica in modo non trascurabile se il sale è abbastanza solubile (k_{ps} non troppo piccola) e la costante di idrolisi è relativamente elevata.
Indicativamente ciò avviene quando il prodotto tra la costante di idrolisi k_h ed il prodotto di solubilità k_{ps} è maggiore od uguale a 10^{-18}

$$k_h \cdot k_{ps} \geq 10^{-18}$$

Inoltre la solubilità di questi sali risente del pH della soluzione.
Se infatti diminuiamo il pH, aumentando la concentrazione degli ioni H^+ presenti in soluzione, disturbiamo l'equilibrio di idrolisi. Gli ioni H^+ si riassociano con gli ioni OH^- per dare acqua e l'equilibrio si sposta verso destra. Ciò fa ulteriormente diminuire la concentrazione di ioni A^- (che si trasformano in HA), costringendo il sale a sciogliersi ulteriormente.

Se diminuiamo il pH, la solubilità di un sale poco solubile che dà idrolisi basica aumenta. Si può dimostrare che ciò accade per pH inferiori al pk_a dell'acido debole

$$pH < pk_a$$

Solubilità ed idrolisi acida

Se sciogliamo in acqua un generico sale poco solubile MA, in cui il catione M^+ ha un comportamento acido, in soluzione avremo, in competizione reciproca, sia l'equilibrio di solubilità

$$MA_{(s)} \leftrightarrows M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

che l'equilibrio di idrolisi

$$M^+ + H_2O \leftrightarrows MOH + H^+$$

Poiché l'equilibrio di idrolisi sottrae ioni M^+ all'equilibrio di solubilità, quest'ultimo, per il principio di Le Chatelier, si sposterà verso destra, per ridare gli ioni M^+. In tal modo una maggior quantità di $MA_{(s)}$ passa in soluzione e la solubilità del sale risulta maggiore rispetto a quella che avremo avuto in assenza di idrolisi.

Per risolvere in modo esatto questo tipo di problema dovremmo considerare contemporaneamente i due equilibri che si disturbano reciprocamente e calcolare le quantità di equilibrio che li soddisfano entrambi. Se indichiamo con x il numero di moli per litro di soluzione di AB che si sciolgono (x è dunque la solubilità S del sale) e con y le moli per litro dello ione M^+. che si idrolizzano, possiamo scrivere

$$k_{ps} = [M^+]\cdot[A^-] = (x-y)\cdot x$$

$$k_a = \frac{[MOH]\cdot[H^+]}{[M^+]} = \frac{y^2}{(x-y)}$$

un sistema di due equazioni in due incognite, che, risolto rispetto alla x, fornisce la seguente equazione di quarto grado

$$x^4 - 2k_{ps}x^2 - k_a k_{ps} x + k_{ps}^{\ 2} = 0$$

NB. Nel caso dell'idrolisi acida dei cationi metallici la costante di idrolisi viene indicata come k_a

Si utilizzano pertanto dei metodi approssimati che vedremo in seguito con alcuni esempi.

Si tenga inoltre presente che per effetto dell'idrolisi il pH della soluzione può cambiare. In particolare il pH si modifica in modo non trascurabile se il sale è abbastanza solubile (k_{ps} non troppo piccola) e la k_a del catione è relativamente elevata.
Indicativamente ciò avviene quando il prodotto tra la k_a ed il prodotto di solubilità k_{ps} è maggiore od uguale a 10^{-18}

$$k_h \cdot k_{ps} \geq 10^{-18}$$

Inoltre la solubilità di questi sali risente del pH della soluzione anche se in modo opposto al caso precedente
.
Se infatti aumentiamo il pH, diminuendo la concentrazione degli ioni H^+ presenti in soluzione, disturbiamo l'equilibrio di idrolisi che si sposta verso destra. Ciò fa ulteriormente diminuire la concentrazione di ioni M^+ (che si trasformano in MOH), costringendo il sale a sciogliersi ulteriormente.

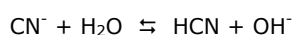
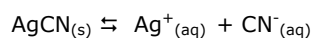
Se aumentiamo il pH, la solubilità di un sale poco solubile che dà idrolisi acida aumenta. Si può dimostrare che ciò accade per pH superiori al pk_a del catione acido

$$pH > pk_a$$

Esempio 1
Calcoliamo la solubilità ed il pH di una soluzione di AgCN, sapendo che la sua k_{ps} =1,6 10^{-16} e la k_a dell'acido cianidrico HCN è 4,8 10^{-10}. Calcoliamo inoltre la solubilità del medesimo sale in una soluzione tamponata a pH = 3.

Sono presenti i seguenti due equilibri

$$AgCN_{(s)} \leftrightarrows Ag^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$

Le cui relazioni di equilibrio sono, rispettivamente

1) $$k_{ps} = [Ag^+]\cdot[CN^-]$$

2) $$k_h = \frac{k_w}{k_a} = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]}$$

Se il sale non producesse idrolisi la sua solubilità sarebbe

$$k_{ps} = [Ag^+]\cdot[CN^-] = x \cdot x$$

$$x = S = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{1{,}6\cdot 10^{-16}} = 1{,}26\cdot 10^{-8}\, mol/L$$

Eseguiamo il **bilancio di massa**. Per ogni molecola di AgCN che si dissocia, si formano uno ione Ag^+ ed uno ione CN^-. Ma parte degli ioni CN^- si trasformano in HCN, per cui la loro somma (CN^- + HCN) dovrà essere uguale al numero totale di ioni Ag^+ presenti in soluzione.

$$\textbf{3)} \qquad [Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$$

dalla relazione di equilibrio dell'acido cianidrico esplicitiamo la concentrazione dell'acido indissociato HCN

$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[CN^-]}{[HCN]} \quad \rightarrow \quad [HCN] = \frac{[H^+]\cdot[CN^-]}{k_a}$$

e sostituiamola nella 3)

$$[Ag^+] = [CN^-] + \frac{[H^+]\cdot[CN^-]}{k_a}$$

$$\textbf{4)} \; [Ag^+] = [CN^-]\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

dal prodotto di solubilità esplicitiamo la concentrazione dell'anione cianuro CN^- e sostituiamola nella 4)

$$[Ag^+] = \frac{k_{ps}}{[Ag^+]}\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

$$[Ag^+]^2 = k_{ps}\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

La solubilità è dunque pari a

$$\textbf{5)} \qquad S = [Ag^+] = \sqrt{k_{ps}\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)}$$

Come si può osservare la solubilità dipende dalla concentrazione di ioni H^+ presenti in soluzione.

- Se $[H^+] < ka$ il rapporto $[H^+]/ka$ è piccolo, il termine $\left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right) \approx 1$ e la solubilità S non viene influenzata dal pH. La formula si riduce infatti a quella normale per il calcolo della solubilità $S = \sqrt{k_{ps}}$
- La solubilità inizia ad aumentare per concentrazioni di ioni H^+ superiori alla k_a e dunque per pH < pk_a

In questo caso la $[H^+]$ non dovrebbe essere molto distante da 10^{-7}. Il prodotto di solubilità è infatti molto piccolo e si liberano quindi pochi ioni CN^-, i quali danno un'idrolisi non molto elevata (k_h = 2,1 10^{-5}). Il prodotto (k_h x k_{ps}) = 3,4 10^{-21} è minore di 10^{-18} e quindi la variazione di pH è trascurabile.

È comunque possibile valutare il pH della soluzione.
Esplicitiamo la concentrazione degli ioni Ag^+ dalla 1) e sostituiamola nella 3)

$$\textbf{6)} \qquad \frac{k_{ps}}{[CN^-]} = [CN^-] + [HCN]$$

Ora, osservando che l'equilibrio di idrolisi genera uno ione OH^- per ogni molecola di acido indissociato HCN, potremo scrivere

$$[OH^-] = [HCN]$$

che, sostituito nella 6) darà

$$\frac{k_{ps}}{\left[CN^-\right]} = \left[CN^-\right] + \left[OH^-\right]$$

7) $$k_{ps} = \left[CN^-\right]^2 + \left[OH^-\right] \cdot \left[CN^-\right]$$

e sostituito nella 2) fornisce

8) $$k_h = \frac{k_w}{k_a} = \frac{\left[OH^-\right] \cdot \left[OH^-\right]}{\left[CN^-\right]} = \frac{\left[OH^-\right]^2}{\left[CN^-\right]}$$

esplicitiamo ora dalla 8) la concentrazione degli ioni CN^-

$$\left[CN^-\right] = \frac{\left[OH^-\right]^2}{k_h}$$

e sostituiamola nella 7)

$$k_{ps} = \left(\frac{\left[OH^-\right]^2}{k_h}\right)^2 + \left[OH^-\right] \cdot \frac{\left[OH^-\right]^2}{k_h}$$

$$k_{ps} = \frac{\left[OH^-\right]^4}{k_h^{\ 2}} + \frac{\left[OH^-\right]^3}{k_h}$$

9) $$k_{ps} = \frac{\left[OH^-\right]^3}{k_h} \cdot \left(\frac{\left[OH^-\right]}{k_h} + 1\right)$$

Come abbiamo detto, tenendo presente che il sale è poco solubile e quindi la concentrazione di anione CN^- è comunque molto piccola, l'idrolisi non dovrebbe far variare molto il pH. La concentrazione degli ioni OH- che si genera non dovrebbe essere molto elevata per cui possiamo ipotizzare che il rapporto $[OH^-]/k_h$ sia trascurabile rispetto ad 1, cioè che

$$\left(\frac{\left[OH^-\right]}{k_h} + 1\right) \approx 1$$

La 9) diventa allora

$$k_{ps} = \frac{\left[OH^-\right]^3}{k_h}$$

e dunque

$$\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{k_{ps} \cdot k_h} = \sqrt[3]{k_{ps} \cdot \frac{k_w}{k_a}} = \sqrt[3]{1{,}6 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-10}}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}\, mol/L$$

verifichiamo ora che il termine che abbiamo trascurato sia effettivamente trascurabile

$$\left(\frac{\left[OH^-\right]}{k_h} + 1\right) = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-7}}{\frac{10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-10}}} + 1 = 0{,}0072 + 1 = 1{,}0072$$

L'approssimazione che abbiamo effettuato risulta buona (1 ≈ 1,0072).
Il pH di una soluzione satura di AgCN risulta pertanto leggermente alcalino e pari a

$$pH = -\log_{10}\left[H^+\right] = -\log_{10} \frac{k_w}{\left[OH^-\right]} = -\log_{10} \frac{10^{-14}}{1{,}5 \cdot 10^{-7}} = -\log_{10}\left(6{,}7 \cdot 10^{-8}\right) = 6.8$$

Usiamo ora la relazione 5) per stimare la solubilità di AgCN

$$S=[Ag^+]=\sqrt{k_{ps}\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{k_a}\right)}=\sqrt{1,6\cdot10^{-16}\cdot\left(1+\frac{6,7\cdot10^{-8}}{4,8\cdot10^{-10}}\right)}=1,5\cdot10^{-7}\,mol/L$$

Per effetto dell'idrolisi la solubilità è maggiore di un ordine di grandezza rispetto a quella inizialmente calcolata in assenza di idrolisi (1,26 10^{-8} mol/L)

Calcoliamo infine la solubilità in una soluzione tamponata a pH = 3. La concentrazione degli ioni H^+ è pari a 10^{-3} mol/L e dunque la solubilità sarà

$$S=[Ag^+]=\sqrt{k_{ps}\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{k_a}\right)}=\sqrt{1,6\cdot10^{-16}\cdot\left(1+\frac{10^{-3}}{4,8\cdot10^{-10}}\right)}=1,8\cdot10^{-5}\,mol/L$$

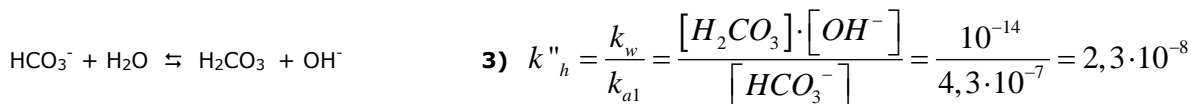
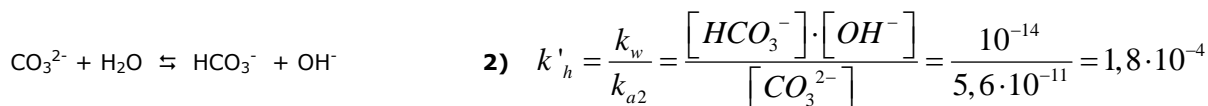
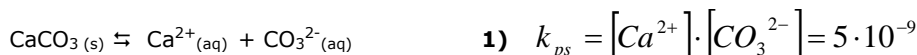
La solubilità è aumentata per effetto dell'ambiente acido che sposta l'equilibrio di idrolisi verso destra. In questo modo vengono sottratti ioni CN^- all'equilibrio di solubilità che si sposta a sua volta verso destra.

Esempio 2
Calcoliamo la solubilità ed il pH di una soluzione di $CaCO_3$ sapendo che la sua k_{ps} = 5 10^{-9} e le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido carbonico H_2CO_3 valgono rispettivamente k_{a1} = 4,3 10^{-7} e k_{a2} = 5,6 10^{-11}. Calcoliamo inoltre la solubilità del medesimo sale in una soluzione tamponata a pH = 5.

Sono presenti i seguenti tre equilibri

$CaCO_{3\,(s)} \leftrightarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ **1)** $$k_{ps}=[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]=5\cdot10^{-9}$$

$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + OH^-$ **2)** $$k'_h=\frac{k_w}{k_{a2}}=\frac{[HCO_3^-]\cdot[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{10^{-14}}{5,6\cdot10^{-11}}=1,8\cdot10^{-4}$$

$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$ **3)** $$k''_h=\frac{k_w}{k_{a1}}=\frac{[H_2CO_3]\cdot[OH^-]}{[HCO_3^-]}=\frac{10^{-14}}{4,3\cdot10^{-7}}=2,3\cdot10^{-8}$$

Se il sale non producesse idrolisi la sua solubilità sarebbe

$$k_{ps}=[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]=x\cdot x$$
$$x=S=\sqrt{k_{ps}}=\sqrt{5\cdot10^{-9}}=7,1\cdot10^{-5}\,mol/L$$

Eseguiamo il **bilancio di massa**. Per ogni molecola di $CaCO_3$ che si dissocia, si liberano uno ione Ca^{2+} ed uno ione CO_3^{2-}. Ma parte digli ioni CO_3^{2-} si trasformano in HCO_3^- e H_2CO_3, per cui la loro somma (CO_3^{2-}. + HCO_3^- + H_2CO_3) dovrà essere uguale al numero totale di ioni Ca^{2+} presenti in soluzione.

4) $$[Ca^{2+}]=[CO_3^{2-}]+[HCO_3^-]+[H_2CO_3]$$

dalla relazione di equilibrio dell'acido carbonico esplicitiamone la concentrazione

$$k_{a1}=\frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\quad\rightarrow\quad[H_2CO_3]=\frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{k_{a1}}$$

e sostituiamola nella 4)

5) $$[Ca^{2+}]=[CO_3^{2-}]+[HCO_3^-]+\frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{k_{a1}}$$

dalla relazione di equilibrio dell'anione idrogenocarbonato esplicitiamone la concentrazione

$$k_{a2} = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{\left[HCO_3^{\ -}\right]} \quad \rightarrow \quad \left[HCO_3^{\ -}\right] = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{k_{a2}}$$

e sostituiamola nella 5)

$$\left[Ca^{2+}\right] = \left[CO_3^{\ 2-}\right] + \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]\cdot\frac{\left[H^+\right]\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{k_{a2}}}{k_{a1}}$$

$$\left[Ca^{2+}\right] = \left[CO_3^{\ 2-}\right] + \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2\cdot\left[CO_3^{\ 2-}\right]}{k_{a1}\cdot k_{a2}}$$

6) $$\left[Ca^{2+}\right] = \left[CO_3^{\ 2-}\right]\cdot\left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)$$

dal prodotto di solubilità esplicitiamo la concentrazione dell'anione carbonato CO_3^{2-} e sostituiamola nella 6)

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{k_{ps}}{\left[Ca^{2+}\right]}\cdot\left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)$$

$$\left[Ca^{2+}\right]^2 = k_{ps}\cdot\left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)$$

La solubilità è dunque pari a

5) $$S = \left[Ca^{2+}\right] = \sqrt{k_{ps}\cdot\left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)}$$

Per determinare la solubilità è necessario conoscere la concentrazione di ioni H^+ presenti in soluzione. In questo caso la soluzione dovrebbe essere piuttosto basica. Il prodotto di solubilità non è infatti molto piccolo e gli ioni CO_3^{2-} che si liberano danno un'idrolisi non trascurabile (k'_h = 1,8 10^{-4}). Il prodotto (k'_h x k_{ps}) = 9 10^{-13} è maggiore di 10^{-18} e quindi la variazione di pH non è trascurabile.
Possiamo tuttavia osservare che il primo equilibrio di idrolisi è prevalente sul secondo (k'_h è di ben quattro ordini di grandezza più elevata di k''_h). che può dunque essere trascurato nel calcolo del pH-

Abbiamo visto nell'esempio precedente che per stimare il pH si può utilizzare le seguente relazione

6) $$k_{ps} = \frac{\left[OH^-\right]^3}{k'_h}\cdot\left(\frac{\left[OH^-\right]}{k'_h} + 1\right)$$

Effettuiamo una prima stima della concentrazione degli ioni OH^-, ipotizzando che il rapporto $[OH^-]/k_h$ sia trascurabile rispetto ad 1, cioè che

$$\left(\frac{\left[OH^-\right]}{k'_h} + 1\right) \approx 1$$

La 6) diventa allora

$$k_{ps} = \frac{\left[OH^-\right]^3}{k'_h}$$

e dunque

$$\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{k_{ps}\cdot k'_h} == \sqrt[3]{\left(5\cdot10^{-9}\right)\cdot\left(1{,}8\cdot10^{-4}\right)} = 9{,}7\cdot10^{-5}\,mol/L$$

verifichiamo ora che il termine che abbiamo trascurato sia effettivamente trascurabile

$$\left(\frac{[OH^-]}{k'_h}+1\right)=\frac{9,7\cdot 10^{-5}}{1,8\cdot 10^{-4}}+1=0,536+1=1,536$$

L'approssimazione che abbiamo effettuato risulta abbastanza buona (1 ≈ 1,536). Possiamo tuttavia migliorare la stima della concentrazione degli ioni OH^- introducendo nel calcolo il fattore inizialmente trascurato

$$k_{ps}=\frac{[OH^-]^3}{k'_h}\cdot\left(\frac{[OH^-]}{k'_h}+1\right)=\frac{[OH^-]^3}{k'_h}\cdot 1,536$$

$$[OH^-]=\sqrt[3]{\frac{k_{ps}\cdot k'_h}{1,536}}==\sqrt[3]{\frac{(5\cdot 10^{-9})\cdot(1,8\cdot 10^{-4})}{1,536}}=8,4\cdot 10^{-5}\,mol/L$$

Il pH di una soluzione satura di $CaCO_3$ risulta alcalino e pari a

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}\frac{k_w}{[OH^-]}=-\log_{10}\frac{10^{-14}}{8,4\cdot 10^{-5}}=-\log_{10}(1,2\cdot 10^{-10})=9.9$$

Usiamo ora la relazione 5) per stimare la solubilità di $CaCO_3$

$$S=[Ca^{2+}]=\sqrt{k_{ps}\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{k_{a2}}+\frac{[H^+]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)}=\sqrt{5\cdot 10^{-9}\cdot\left(1+\frac{1,2\cdot 10^{-10}}{5,6\cdot 10^{-11}}+\frac{(1,2\cdot 10^{-10})^2}{(2,3\cdot 10^{-8})\cdot(5,6\cdot 10^{-11})}\right)}=1,26\cdot 10^{-4}\,M$$

Per effetto dell'idrolisi la solubilità è maggiore rispetto a quella inizialmente calcolata in assenza di idrolisi ($7,1\ 10^{-5}$ mol/L)

Calcoliamo infine la solubilità in una soluzione tamponata a pH = 5. La concentrazione degli ioni H^+ è pari a 10^{-5} mol/L e dunque la solubilità sarà

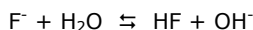
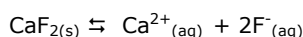
$$S=[Ca^{2+}]=\sqrt{k_{ps}\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{k_{a2}}+\frac{[H^+]^2}{k_{a1}\cdot k_{a2}}\right)}=\sqrt{5\cdot 10^{-9}\cdot\left(1+\frac{10^{-5}}{5,6\cdot 10^{-11}}+\frac{(10^{-5})^2}{(2,3\cdot 10^{-8})\cdot(5,6\cdot 10^{-11})}\right)}=6,24\cdot 10^{-1}\,M$$

La solubilità è aumentata per effetto dell'ambiente acido che sposta l'equilibrio di idrolisi verso destra. Il carbonato di calcio si scioglie in ambiente acido.

Esempio 3
Calcoliamo la solubilità di una soluzione di CaF_2 tamponata a pH = 1 sapendo che k_{ps} = 3.9 10^{-11} e chel'acido fluoridrico HF presenta k_a = 6,8 10^{-4}.

Sono presenti i seguenti due equilibri

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$$

$$F^- + H_2O \leftrightarrows HF + OH^-$$

Le cui relazioni di equilibrio sono, rispettivamente

1) $$k_{ps}=[Ca^{2+}]\cdot[F^-]^2=3,9\cdot 10^{-11}$$

2) $$k_h=\frac{k_w}{k_a}=\frac{[HF]\cdot[OH^-]}{[F^-]}=\frac{10^{-14}}{6,8\cdot 10^{-4}}=1,5\cdot 10^{-11}$$

Se il sale non producesse idrolisi la sua solubilità sarebbe

$$k_{ps}=[Ca^{2+}]\cdot[F^-]^2=x\cdot(2x)^2$$

$$x=S=\sqrt[3]{\frac{k_{ps}}{4}}=\sqrt[3]{\frac{3,9\cdot 10^{-11}}{4}}=2,1\cdot 10^{-4}\,mol/L$$

Eseguiamo il **bilancio di massa**. Per ogni molecola di CaF_2 che si dissocia, si formano uno ione Ca^{2+} e due ioni F^-. Ma parte digli ioni F^- si trasformano in HF, per cui la loro somma (F^- + HF) dovrà essere uguale al doppio del numero totale di ioni Ca^{2+} presenti in soluzione.

3) $$2 \cdot [Ca^{2+}] = [F^-] + [HF]$$

dalla relazione di equilibrio dell'acido fluoridrico esplicitiamo la concentrazione dell'acido indissociato HF

$$k_a = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} \quad \rightarrow \quad [HF] = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{k_a}$$

e sostituiamola nella 3)

$$2 \cdot [Ca^{2+}] = [F^-] + \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{k_a}$$

4) $$2 \cdot [Ca^{2+}] = [F^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

dal prodotto di solubilità esplicitiamo la concentrazione dell'anione fluoruro F^- e sostituiamo nella 4)

$$2 \cdot [Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{k_{ps}}{[Ca^{2+}]}} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

$$4 \cdot [Ca^{2+}]^3 = k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)^2$$

La solubilità è dunque pari a

5) $$S = [Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)^2}{4}}$$

In una soluzione tamponata a pH = 1 la concentrazione degli ioni H^+ è pari a 10^{-1} mol/L e dunque la solubilità sarà

$$S = [Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)^2}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}9 \cdot 10^{-11} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{6{,}8 \cdot 10^{-4}}\right)^2}{4}} = 6{,}0 \cdot 10^{-3} \, mol/L$$

* * * * * * * * * * * * * * *

Riassumendo

Se un sale poco solubile presenta l'anione che proviene da un acido debole e quindi partecipa ad un equilibrio di idrolisi basica esso farà variare il pH della soluzione se

$$k_h \cdot k_{ps} \geq 10^{-18}$$

In tal caso è possibile stimare il pH della soluzione utilizzando la seguente relazione

$$[H^+] = \frac{k_w}{\sqrt[3]{k_{ps} \cdot k_h}}$$

Nota la concentrazione degli ioni H^+ è possibile calcolare la solubilità

- Per sali con stechiometria del tipo MA ⇆ M^+ + A^- con la relazione

$$S = \left[M^+\right] = \sqrt{k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)}$$

- Per sali con stechiometria del tipo M_2A ⇆ $2M^+$ + A^{2-} con la relazione

$$S = \frac{\left[M^+\right]}{2} = \frac{\sqrt[3]{2 \cdot k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1} \cdot k_{a2}}\right)}}{2}$$

- Per sali con stechiometria del tipo M_3A ⇆ $3M^+$ + A^{3-} con la relazione

$$S = \frac{\left[M^+\right]}{3} = \frac{\sqrt[4]{3 \cdot k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a3}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a2} \cdot k_{a3}} + \frac{\left[H^+\right]^3}{k_{a1} \cdot k_{a2} \cdot k_{a3}}\right)}}{3}$$

- Per sali con stechiometria del tipo MA_2 ⇆ M^{2+} + $2A^-$ con la relazione

$$S = \left[M^{2+}\right] = \sqrt[3]{\frac{k_{ps}}{4} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)^2}$$

- Per sali con stechiometria del tipo MA ⇆ M^{2+} + A^{2-} con la relazione

$$S = \left[M^{2+}\right] = \sqrt{k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a2}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a1} \cdot k_{a2}}\right)}$$

- Per sali con stechiometria del tipo M_3A_2 ⇆ $3M^{2+}$ + $2A^{3-}$ con la relazione

$$S = \frac{\left[M^{2+}\right]}{3} = \frac{\sqrt[5]{\frac{9 \cdot k_{ps}}{4} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_{a3}} + \frac{\left[H^+\right]^2}{k_{a2} \cdot k_{a3}} + \frac{\left[H^+\right]^3}{k_{a1} \cdot k_{a2} \cdot k_{a3}}\right)^2}}{3}$$

- Per sali con stechiometria del tipo MA_3 ⇆ M^{3+} + $3A^-$ con la relazione

$$S = \left[M^{3+}\right] = \sqrt[4]{\frac{k_{ps}}{27} \cdot \left(1 + \frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)^3}$$

- Per sali con stechiometria del tipo $M_2A_3 \leftrightarrows 2M^{3+} + 3A^{2-}$ con la relazione

$$S = \frac{[M^{3+}]}{2} = \frac{\sqrt[5]{\frac{8}{27}k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{k_{a1} \cdot k_{a2}}\right)^3}}{2}$$

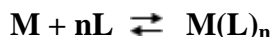
- Per sali con stechiometria del tipo $MA \leftrightarrows M^{3+} + A^{3-}$ con la relazione

$$S = [M^{3+}] = \sqrt{k_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{k_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{k_{a2} \cdot k_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{k_{a1} \cdot k_{a2} \cdot k_{a3}}\right)}$$

16.9 Equilibri di complessazione e costante di formazione dei complessi.

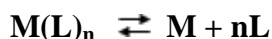
Gli elementi del gruppo d della tavola periodica (metalli di transizione) hanno gli orbitali d parzialmente vuoti e quindi possono acquistare dei doppietti elettronici (come vedremo in seguito, si comportano come **acidi di Lewis**).
La reazione chimica tra questi elementi in vari stati ossidazione con molecole che possiedono doppietti solitari (e quindi con caratteristiche di **base di Lewis**) porta alla formazione di una classe di composti chiamata **composti di coordinazione** o **complessi**.
Il legame chimico che si viene a formare in questa reazione viene chiamato **legame di coordinazione**.

Per aggiunta di un legante **L** ad una soluzione contenente un metallo **M** si ha un equilibrio del tipo

$$\mathbf{M + nL \rightleftarrows M(L)_n}$$

La posizione del punto di equilibrio di questa reazione dipende dal valore della costante di equilibrio che è chiamata **costante di formazione k_f** (<u>*o costante di stabilità*</u> k_{stab}) del complesso.

$$k_f = \frac{[M(L)_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

più elevato è il valore della costante di formazione, più stabile è il complesso e maggiore è la quantità che se ne forma.
Il reciproco della costante di formazione descrive ovviamente l'equilibrio opposto ed è nota come **costante di instabilità k_{inst}**.

$$\mathbf{M(L)_n \rightleftarrows M + nL}$$

$$k_{inst} = \frac{1}{k_f} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[M(L)_n]}$$

La formazione di un complesso avviene attraverso una serie di equilibri successivi in soluzione attraverso i quali si legano una dopo l'altra le molecole del legante. Per ciascuno di questi equilibri esiste una diversa costante di formazione, il cui valore in genere decresce all'aumentare del numero di molecole di legante

$$k_{f1} > k_{f2} > \ldots K_{f(n-1)} > k_{fn}$$

La costante complessiva di formazione si ottiene come prodotto della costanti dei singoli equilibri

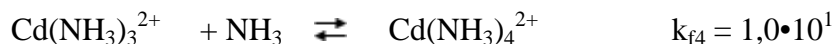
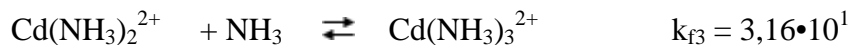
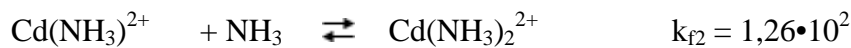
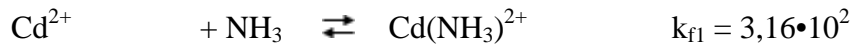
$$k_f = k_{f1} \bullet k_{f2} \bullet \ldots. K_{f(n-1)} \bullet k_{fn}$$

Ad esempio, la formazione dello ione tetramminocadmio $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, avviene attraverso i seguenti equilibri successivi

$$Cd^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)^{2+} \qquad k_{f1} = 3{,}16 \bullet 10^2$$

$$Cd(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_2^{2+} \qquad k_{f2} = 1{,}26 \bullet 10^2$$

$$Cd(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_3^{2+} \qquad k_{f3} = 3{,}16 \bullet 10^1$$

$$Cd(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad k_{f4} = 1{,}0 \bullet 10^1$$

L'equilibrio complessivo si ottiene sommando membro a membro i quattro equilibri precedenti

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_4^{2} \qquad k_f = k_{f1} \bullet k_{f2} \bullet k_{f3} \bullet k_{f4} = 1{,}26 \bullet 10^7$$

Esempio 1
Si consideri una soluzione 10^{-3} M di Ag^+ e 1 M del legante CN^-. Calcoliamo la concentrazione di equilibrio del complesso $Ag(CN)_2^-$ e quella residua del catione libero Ag^+, sapendo che la costante di formazione dello ione dicianoargentato è $k_f = 2.5 \bullet 10^{20}$
La soluzione esatta del problema richiederebbe il calcolo delle concentrazioni di equilibrio di 4 grandezze
1) $[Ag^+]$ 2) $[CN^-]$ 3) $[AgCN]$ 4 $[Ag(CN)_2^-]$

Dovremo scrivere 4 equazioni nelle 4 incognite. Le prime due sono le equazioni dei due equilibri parziali di complessazione

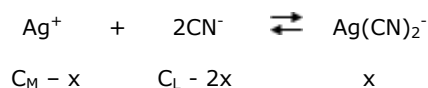
$$k_{f1} = \frac{[AgCN]}{[Ag^+] \cdot [CN^-]} \qquad k_{f2} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[AgCN] \cdot [CN^-]}$$

Le altre due derivano dal bilancio di massa del catione (la concentrazione iniziale $\mathbf{C_M}$ del catione metallico deve essere uguale alla somma delle concentrazioni di equilibrio del catione libero residuo e del catione nelle diverse specie complessate) e del legante (la concentrazione iniziale $\mathbf{C_L}$ del legante deve essere uguale alla somma delle concentrazioni di equilibrio del legante libero residuo e del legante nelle diverse specie complessate)

$$C_M = [Ag^+] + [AgCN] + [Ag(CN)_2^-]$$

$$C_L = [CN^-] + [AgCN] + [Ag(CN)_2^-]$$

È comunque possibile effettuare alcune approssimazioni
L'eccesso di legante sposta gli equilibri verso la formazione del complesso finale e dunque possiamo considerare solo l'equilibrio complessivo

$$\begin{array}{ccccc} Ag^+ & + & 2CN^- & \rightleftarrows & Ag(CN)_2^- \\ C_M - x & & C_L - 2x & & x \end{array}$$

Tenuto inoltre conto che la concentrazione massima di legante necessaria alla sua formazione è di $2 \bullet 10^{-3}$ (una quantità doppia rispetto alla concentrazione iniziale del catione), la concentrazione di CN^- è in netto eccesso anche dopo la costituzione del complesso, e pertanto la sua concentrazione di equilibrio si può approssimare a quella iniziale.

$$[CN^-]_{eq} = C_L - 2x \approx C_L = 1 \text{ M}$$

Inoltre, essendo l'equilibrio completamente spostato verso il complesso, possiamo ritenere che lo ione argento sia stato praticamente convertito nel complesso e quindi

$$[Ag(CN)_2^-]_{eq} \approx [Ag^+]_{eq} = C_M = 10^{-3} \text{ M}$$

sostituendo nella relazione di equilibrio otteniamo

$$k_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2} \approx \frac{C_M}{[Ag^+] \cdot (C_L)^2} = 2{,}5 \cdot 10^{20}$$

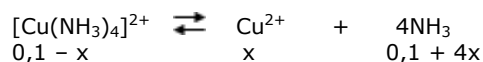
da cui

$$\left[Ag^{+}\right] = \frac{C_M}{k_f \cdot (C_L)^2} \approx \frac{10^{-3}}{2.5 \cdot 10^{20} \cdot (1)^2} = 4 \cdot 10^{-24}$$

Esempio 2
Calcoliamo la concentrazione di Cu^{2+} in una soluzione 0,1 M di $CuCl_2$ dopo l'aggiunta di 0,5 mol/L di NH_3. La costante di formazione dello ione complesso $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ è $k_f = 2\ 10^{12}$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

In questo caso la concentrazione del legante non è in eccesso rispetto a quella del catione. Possiamo allora ragionare in termini della reazione opposta, la dissociazione del complesso, che presenta una costante di instabilità pari a $k_{inst} = 1/k_f = 5\ 10^{-13}$. La massima quantità di complesso che si può formare in queste condizioni è pari alla concentrazione iniziale del catione Cu^{2+}, il quale reagisce con 0,4 mol/L di NH_3. Rimangono in soluzione 0.5 – 0,4 = 0.1 mol/L di NH_3.
Consideriamo allora la dissociazione di 0.1 mol/L del complesso in presenza di 0,1 mol/L di NH_3

$$\begin{array}{cccc} [Cu(NH_3)_4]^{2+} & \rightleftarrows\ Cu^{2+} & + & 4NH_3 \\ 0,1 - x & x & & 0,1 + 4x \end{array}$$

$$k_{inst} = \frac{\left[Cu^{2+}\right] \cdot \left[NH_3\right]^4}{\left[Cu\left(NH_3\right)_4^{\ 2+}\right]} = \frac{x \cdot (0.1 + 4x)^4}{(0.1 - x)}$$

Essendo la costante di instabilità estremamente piccola, la quantità x di complesso che si dissocia sarà molto piccola e trascurabile sia nella somma che nella differenza. Avremo pertanto

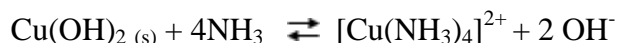
$$k_{inst} = \frac{\left[Cu^{2+}\right] \cdot \left[NH_3\right]^4}{\left[Cu\left(NH_3\right)_4^{\ 2+}\right]} = \frac{x \cdot (0.1)^4}{(0.1)}$$

e quindi

$$x = \left[Cu^{2+}\right] = k_{inst} \cdot \frac{0.1}{(0.1)^4} = 5 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{0.1}{(0.1)^4} = 5 \cdot 10^{-10}\ mol/L$$

16.9.1 Competizione tra equilibrio di complessazione ed equilibrio di solubilità

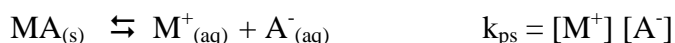
In alcuni casi l'aggiunta di una sostanza complessante ad un precipitato può portare alla dissoluzione di quest'ultimo. Ad esempio l'idrossido di rame(II) può essere portato in soluzione per aggiunta di un eccesso di ammoniaca.

$$Cu(OH)_{2\ (s)} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\ OH^-$$

Un sale poco solubile torna in soluzione come complesso del suo anione costituente. Un eccesso di ioni cloruro aggiunto al cloruro rameoso fa si che in soluzione si formi il diclorocuprato(I).

$$CuCl_{(s)} + Cl^- \rightleftarrows CuCl_2^-$$

In tutti questi casi l'equilibrio di complessazione disturba l'equilibrio di solubilità, spostandolo verso destra ed aumentando la solubilità dell'elettrolita poco solubile.

Consideriamo un generico sale poco solubile MA che presenti il seguente equilibrio di solubilità

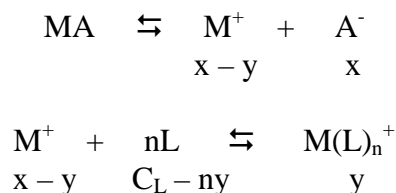
$$MA_{(s)} \leftrightarrows M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \qquad k_{ps} = [M^+]\ [A^-]$$

Ed aggiungiamo alla soluzione un legante L in grado di complessare il catione M^+ secondo il seguente equilibrio di complessazione

$$M^+ + nL \leftrightarrows M(L)_n^+ \qquad k_f = \frac{\left[M(L)_n^{\ +}\right]}{\left[M^+\right]\cdot\left[L\right]^n}$$

I due equilibri presentano una specie chimica in comune (il catione M^+) e quindi si disturbano reciprocamente

Se ora indichiamo con x la solubilità S del sale, con C_L la concentrazione iniziale del legante L e con y la quantità di catione metallico che viene complessato, potremo scrivere

$$\begin{array}{ccccc} MA & \leftrightarrows & M^+ & + & A^- \\ & & x-y & & x \end{array}$$

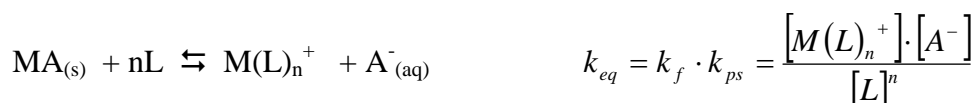
$$\begin{array}{ccccc} M^+ & + & nL & \leftrightarrows & M(L)_n^+ \\ x-y & & C_L - ny & & y \end{array}$$

dove si osserva che maggiore è la quantità y di catione che viene complessata (k_f elevata) e maggiore sarà la quantità x di sale che deve passare in soluzione (aumento di solubilità S) per compensare i cationi che gli sono stati sottratti dall'equilibrio di complessazione.

Il calcolo della solubilità S (= x) in presenza di un agente complessate richiede la soluzione del seguente sistema di equazioni

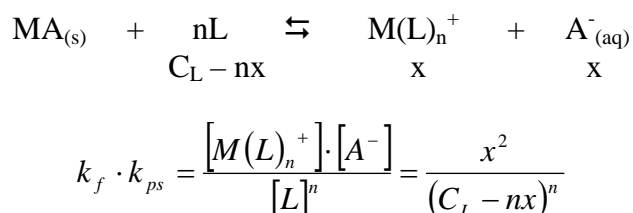
$$k_{ps} = [M^+]\,[A^-] = (x-y)\,x$$

$$k_f = \frac{\left[M(L)_n^{\ +}\right]}{\left[M^+\right]\cdot\left[L\right]^n} = \frac{y}{(x-y)\cdot(C_L - nx)^n}$$

Al solito, si ricorre ad una soluzione approssimata del problema. Si assume che i due equilibri siano sincronizzati e che per ogni molecola di sale che passa in soluzione e si dissocia si formi una molecola di complesso. Sommando membro a membro i due equilibri si ottiene pertanto il seguente equilibrio complessivo

$$MA_{(s)} + nL \leftrightarrows M(L)_n^+ + A^-_{(aq)} \qquad k_{eq} = k_f \cdot k_{ps} = \frac{\left[M(L)_n^{\ +}\right]\cdot\left[A^-\right]}{\left[L\right]^n}$$

Se ora indichiamo con C_L la concentrazione iniziale del legante L e con x (che coincide con la solubilità S del sale) il numero di mol/L di catione metallico M^+ che all'equilibrio vengono complessate, potremo scrivere

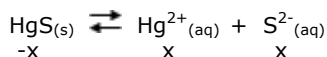
$$\begin{array}{ccccccc} MA_{(s)} & + & nL & \leftrightarrows & M(L)_n^+ & + & A^-_{(aq)} \\ & & C_L - nx & & x & & x \end{array}$$

$$k_f \cdot k_{ps} = \frac{\left[M(L)_n^{\ +}\right]\cdot\left[A^-\right]}{\left[L\right]^n} = \frac{x^2}{(C_L - nx)^n}$$

Al solito, se la costante di equilibrio è piccola e la concentrazione iniziale C_L del legante è sufficientemente elevata, possiamo trascurare la x nella differenza a denominatore ed avremo che la solubilità S in presenza di un equilibrio di complessazione è calcolabile con la seguente formula semplificata

$$x = S = \sqrt{k_f \cdot k_{ps} \cdot C_L^{\ n}}$$

Esempio 1
Calcoliamo la solubilità di HgS, k_{ps} = 2.2 10^{-52}, prima e dopo l'aggiunta di 0,5 mol/L di KCN, sapendo che si forma il complesso tetracianomercurato(II) $[Hg(CN)_4]^{2-}$, per il quale k_f = 2.5 10^{41}

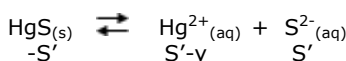
Scriviamo l'equilibrio di solubilità, indicando con x il numero di mol/L di HgS che si scioglie e si dissocia (dove x = Solubilità)

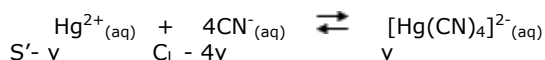
$$\underset{-x}{HgS_{(s)}} \rightleftarrows \underset{x}{Hg^{2+}_{(aq)}} + \underset{x}{S^{2-}_{(aq)}}$$

Scriviamo ora il prodotto di solubilità e calcoliamo la solubilità **S**

$$k_{ps} = \left[Hg^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = x^2$$

$$S = x = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{2.2\cdot 10^{-52}} = 1.48\cdot 10^{-26} mol/L$$

l'introduzione di CN^- (come KCN completamente dissociato) sposta l'equilibrio di solubilità verso destra. Una maggior quantità S' di HgS passerà infatti in soluzione per compensare la quantità y di ioni Hg^{2+} che reagiranno con CN^- per dare il complesso.

$$\underset{-S'}{HgS_{(s)}} \rightleftarrows \underset{S'-y}{Hg^{2+}_{(aq)}} + \underset{S'}{S^{2-}_{(aq)}}$$

Se indichiamo con C_L la concentrazione iniziale del legante, l'equilibrio di complessazione risulterà

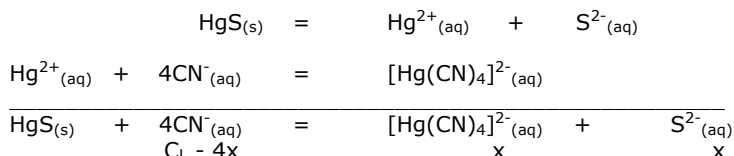
$$\underset{S'-y}{Hg^{2+}_{(aq)}} + \underset{C_L-4y}{4CN^-_{(aq)}} \rightleftarrows \underset{y}{[Hg(CN)_4]^{2-}_{(aq)}}$$

Le rispettive relazioni di equilibrio sono

1) $$k_{ps} = \left[Hg^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = \left(S' - y\right)\cdot S'$$

2) $$k_f = \frac{\left[Hg(CN)_4{}^{2-}\right]}{\left[Hg^{2+}\right]\cdot\left[CN^-\right]^4} = \frac{y}{\left(S' - y\right)\cdot\left(C_L - 4y\right)^4}$$

La presenza del legante CN^- in eccesso ci consente tuttavia di semplificare il problema, facendo le seguenti approssimazioni.

1. Possiamo ritenere che l'equilibrio di complessazione sia completamente spostato verso destra e quindi che praticamente tutto lo ione Hg^{2+} venga complessato e si trasformi in $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Sommiamo dunque membro a membro le due reazioni per ottenere una reazione complessiva in cui tutto il catione prodotto dal primo equilibrio viene consumato dal secondo

				=			
		$HgS_{(s)}$	=	$Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$S^{2-}_{(aq)}$	
$Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$4CN^-_{(aq)}$	=	$[Hg(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$			
$HgS_{(s)}$	+	$4CN^-_{(aq)}$	=	$[Hg(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$	+	$S^{2-}_{(aq)}$	
		C_L - 4x		x		x	

È semplice verificare che per quest'ultima reazione la costante di equilibrio si può calcolare come prodotto della costante di formazione del complesso k_f e del prodotto di solubilita k_{ps}.

$$k = k_f\cdot k_{ps} = 5.5\cdot 10^{-11} = \frac{\left[Hg(CN)_4{}^{2-}\right]\cdot\left[S^{2-}\right]}{\left[CN^-\right]^4} = \frac{x^2}{\left(C_L - 4x\right)^4}$$

2. Essendo il legante in eccesso e la costante di equilibrio estremamente piccola (5.5 10^{-11}) possiamo ritenere che la sua concentrazione non subisca in pratica variazioni e quindi che la sua concentrazione di equilibrio sia uguale alla sua concentrazione iniziale

$$[CN^-]_{eq} = C_L - 4x \approx C_L$$

La relazione di equilibrio diventa quindi

$$k = k_f\cdot k_{ps} = \frac{\left[Hg(CN)_4{}^{2-}\right]\cdot\left[S^{2-}\right]}{\left[CN^-\right]^4} = \frac{x^2}{\left(C_L\right)^4}$$

la nuova solubilità sarà quindi

$$S' = x = \sqrt{k_f\cdot k_{ps}\cdot\left(C_L\right)^4} = \sqrt{2.5\cdot 10^{41}\cdot 2.2\cdot 10^{-52}\cdot 0.5^4} = 1.85\cdot 10^{-6} mol/L$$

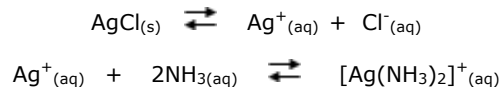
in soluzione rimane una quantità di ione Hg^{2+} non complessato pari a

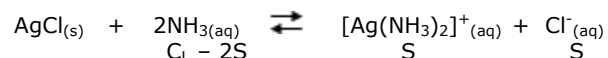
$$\left[Hg^{2+}\right]=\frac{k_{ps}}{\left[S^{2-}\right]}=\frac{k_{ps}}{S'}=\frac{2.2\cdot10^{-52}}{1.85\cdot10^{-6}}=1.2\cdot10^{-46}\,mol/L$$

Esempio 2
In una soluzione 5 10^{-2} M di ammoniaca NH_3 si sciolgono 2.5 10^{-3} mol/L di AgCl. Sapendo che per AgCl è k_{ps} = 1,8 10^{-10}, calcolare la costante di formazione del complesso $Ag(NH_3)_2^+$.

In soluzione sono presenti i due equilibri

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$$

Consideriamo l'equilibrio complessivo, sommando membro a membro. Chiamiamo S la quantità di complesso che si forma. Tale quantità è pari anche alla quantità di ione Cl^- che passa in soluzione e coincide quindi con la solubilità di AgCl

$$\begin{array}{ccccc} AgCl_{(s)} + & 2NH_{3(aq)} & \rightleftarrows & [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + & Cl^-_{(aq)} \\ & C_L - 2S & & S & S \end{array}$$

Scriviamo la relazione di equilibrio

$$k = k_{ps}\cdot k_f = \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]\cdot\left[Cl^-\right]}{\left[NH_3\right]^2} = \frac{S^2}{(C_L-2S)^2}$$

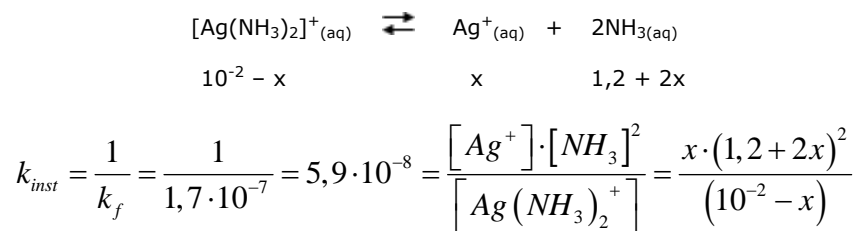
da cui

$$k_f = \frac{S^2}{k_{ps}\cdot(C_L-2S)^2} = \frac{\left(2.5\cdot10^{-3}\right)^2}{1.8\cdot10^{-10}\cdot\left(5\cdot10^{-2}-2\cdot2.5\cdot10^{-3}\right)^2} = 1.7\cdot10^7$$

Esempio 3
Calcoliamo la concentrazione di Cl^- necessaria per far precipitare AgCl da un complesso $Ag(NH_3)_2^+$ 10^{-2} M in presenza di NH_3 1,2 M (k_{ps} di AgCl = 1,8 10^{-10}; k_f di $Ag(NH_3)_2^+$ = 1,7 10^7).

Scriviamo l'equilibrio di instabilità del complesso e calcoliamo la concentrazione di ioni Ag+ presenti all'equilibrio

$$\begin{array}{ccccc} [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} & \rightleftarrows & Ag^+_{(aq)} & + & 2NH_{3(aq)} \\ 10^{-2} - x & & x & & 1,2 + 2x \end{array}$$

$$k_{inst} = \frac{1}{k_f} = \frac{1}{1,7\cdot10^{-7}} = 5,9\cdot10^{-8} = \frac{\left[Ag^+\right]\cdot\left[NH_3\right]^2}{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]} = \frac{x\cdot(1,2+2x)^2}{\left(10^{-2}-x\right)}$$

Trascurando la x nella somma e nella differenza (la k_{inst} è infatti molto piccola) otteniamo

$$k_{inst} = 5,9\cdot10^{-8} = \frac{x\cdot(1,2)^2}{\left(10^{-2}\right)}$$

e quindi

$$x = \left[Ag^+\right] = \frac{5,9\cdot10^{-8}\cdot10^{-2}}{(1,2)^2} = 4,1\cdot10^{-10}\,mol/L$$

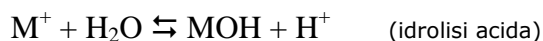
Introducendo nel prodotto di solubilità di AgCl la concentrazione di ioni Ag^+ liberi presenti nella soluzione del complesso, potremo infine calcolare la concentrazione di Cl^- che deve essere superata affinchè inizi a precipitare AgCl

$$\left[Cl^-\right] = \frac{k_{ps}}{\left[Ag^+\right]} = \frac{1,8\cdot10^{-10}}{4,1\cdot10^{-10}} = 0,44\,mol/L$$

16.9.2 Equilibrio di complessazione e pH

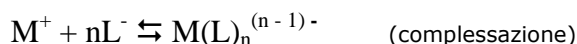
Analogamente a quanto accade per gli equilibri di solubilità, anche gli equilibri di complessazione possono essere influenzati dal pH. Ciò accade essenzialmente quando il catione ha un comportamento acido (idrolisi acida) o quando il ligando è un anione derivato da un acido debole (CH_3COO^-, F^-, CN^-).e può pertanto dare idrolisi basica

Ovviamente le variazioni di pH avranno nei due casi effetti opposti sulla stabilità del complesso

- Se il catione M^+ ha un comportamento acido ci troveremo di fronte a due equilibri del tipo

$$M^+ + H_2O \leftrightarrows MOH + H^+ \qquad \text{(idrolisi acida)}$$

$$M^+ + nL \leftrightarrows M(L)_n^+ \qquad \text{(complessazione)}$$

Un aumento nella concentrazione degli ioni H^+ (diminuzione di pH) sposta l'equilibrio di idrolisi verso sinistra. L'aumento della concentrazione del catione sposta di conseguenza l'equilibrio di complessazione verso destra, facendo aumentare la quantità del complesso.

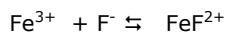
- Se il legante L^- proviene dall'acido debole HL ci troveremo di fronte a due equilibri del tipo

$$L^- + H_2O \leftrightarrows HL + OH^- \qquad \text{(idrolisi basica)}$$

$$M^+ + nL^- \leftrightarrows M(L)_n^{(n-1)-} \qquad \text{(complessazione)}$$

Un aumento nella concentrazione degli ioni H^+ (diminuzione di pH) sposta l'equilibrio di idrolisi verso destra, sottraendo legante all'equilibrio di complessazione. La diminuzione della concentrazione del legante sposta quindi l'equilibrio di complessazione verso sinistra, facendo diminuire la quantità del complesso.

Come abbiamo già visto negli equilibri di solubilità, si può dimostrare che ciò accade per pH inferiori al pk_a dell'acido debole

$$pH < pk_a$$

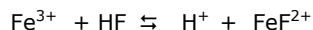
Esempio
Consideriamo lo ione complesso FeF^{2+}, il cui equilibrio di complessazione è

$$Fe^{3+} + F^- \leftrightarrows FeF^{2+}$$

$$k_f = \frac{\left[FeF^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]\cdot\left[F^-\right]} = 10^5$$

Lo ione F^- in ambiente acquoso deve anche soddisfare l'equilibrio dell'acido debole HF

$$HF \leftrightarrows H^+ + F^-$$

$$k_a = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{\left[HF\right]} = 6,9\cdot 10^{-4}$$

Perciò, aumentando la concentrazione di ioni H^+ (diminuzione di pH), l'equilibrio dell'acido si sposta verso la forma indissociata HF ed aumenta la quantità di F^- che viene sottratta all'equilibrio di formazione del complesso con conseguente distruzione dello stesso.
L'equilibrio complessivo si ottiene sommando membro a membro i due equilibri precedenti

$$Fe^{3+} + HF \leftrightarrows H^+ + FeF^{2+}$$

$$k_a \cdot k_f = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[FeF^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]\cdot\left[HF\right]} = 6,9\cdot 10^1$$

Eseguiamo il bilancio di massa per il Ferro. Se indichiamo con C_C la concentrazione iniziale del complesso, all'equilibrio, tutto il catione metallico si troverà in parte sottoforma di complesso FeF^{2+} ed in parte sottoforma di catione libero.Fe^{3+}. Potremo pertanto scrivere

$$C_C = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}]$$

Eseguiamo il bilancio di massa per il Fluoro. Se indichiamo con C_C la concentrazione iniziale del complesso, all'equilibrio, tutto il Fluoro si troverà in parte sottoforma di complesso FeF^{2+} in parte sottoforma di anione libero.F^- ed in parte sottoforma di acido indissociato HF. Potremo pertanto scrivere

$$C_C = [FeF^{2+}] + [F^-] + [HF]$$

Eguagliando i secondi membri otterremo

$$[Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] = [FeF^{2+}] + [F^-] + [HF]$$

e quindi

1) $$[Fe^{3+}] = [F^-] + [HF]$$

Ricaviamo [HF] dalla k_a e sostituiamo nella 1)

2) $$\left[Fe^{3+}\right] = \left[F^-\right] + \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{k_a} = \left[F^-\right]\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)$$

Ricaviamo $[F^-]$ dalla k_f e sostituiamo nella 2)

$$\left[Fe^{3+}\right] = \left[F^-\right]\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right) = \frac{\left[FeF^{2+}\right]}{k_f\cdot\left[Fe^{3+}\right]}\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)$$

e quindi, riordinando

$$\frac{\left[Fe^{3+}\right]^2}{\left[FeF^{2+}\right]} = \frac{1}{k_f}\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right) = k_{inst}\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)$$

Come si può osservare il rapporto tra il metallo ed il suo complesso dipende dalla concentrazione di ioni H^+ presenti in soluzione, dalla k_a e dalla k_f.

- Se $[H^+] < ka$ il rapporto $[H^+]/ka$ è piccolo, il termine $\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right)\approx 1$ ed il rapporto tra metallo e complesso non viene influenzato dal pH.
- Il rapporto inizia ad aumentare, con relativa distruzione del complesso, per concentrazioni di ioni H^+ superiori alla k_a e dunque per pH < pk_a. Quindi complessi con anioni di acidi deboli iniziano ad essere distrutti già a pH basici.

La $[Fe^{3+}]$ sarà tanto maggiore quanto maggiore sarà $[H^+]$ e K_{ins} e quanto minore è la K_a, cioè quanto più debole è l'acido coniugato dell'anione legante.

Per l'acido fluoridrico HF abbiamo pk_a = -log (6,9 10^{-4}) = 3,2. Dunque il complesso $[FeF^{2+}]$ è stabile per pH > 3,2, mentre comincia ad essere distrutto a pH inferiori.

Si tenga tuttavia presente che complessi molto stabili (k_f elevata) non vengono distrutti nemmeno a pH molto acidi anche se presentano come ligando un anione proveniente da un acido debole. È il caso ad esempio di $Fe(CN)_6^{4-}$. Infatti, nonostante l'acido cianidrico presenti una k_a = 7,2 10^{-10} e quindi la distruzione del complesso inizi a pH = 9,1, l'effetto è trascurabile dato il valore estremamente alto della costante di formazione (k_f =4,2 10^{-45}). Anche a pH = 1 il rapporto rimane favorevole al complesso

$$\frac{\left[Fe^{2+}\right]^2}{\left[Fe(CN)_6^{\ 4-}\right]} = \frac{1}{k_f}\cdot\left(1+\frac{\left[H^+\right]}{k_a}\right) = \frac{1}{4,2\cdot 10^{45}}\cdot\left(1+\frac{10^{-1}}{7,2\cdot 10^{-10}}\right) = \frac{1}{3\cdot 10^{37}}$$

16.10 Teorie Acido-base

I capitoli precedenti si basano sulla definizione di acido e base data da Arrhenius. Successivamente sono state proposte altre due definizioni, più generali che si devono a Brønsted-Lowry e a Lewis.

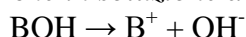
16.10.1 Acidi e basi secondo Arrhenius

Nel 1887 il chimico svedese **Svante Arrhenius** propose le seguenti definizioni di acido e di base:

- *Gli acidi di Arrhenius sono sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni H^+*

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

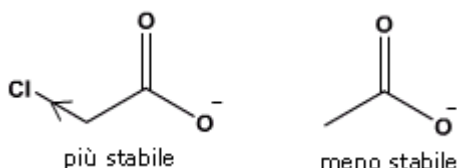
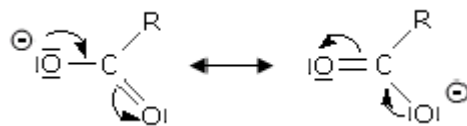
- *Le basi di Arrhenius sono sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni OH^-*

$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$

Sono esempi di acidi di Arrhenius gli idracidi, gli ossiacidi e gli acidi carbossilici. Gli acidi carbossilici sono acidi organici in cui è presente il gruppo carbossilico –COOH in grado di dissociarsi in uno ione H^+ ed un anione carbossilato

$$RCOOH \leftrightarrows RCOO^- + H^+$$

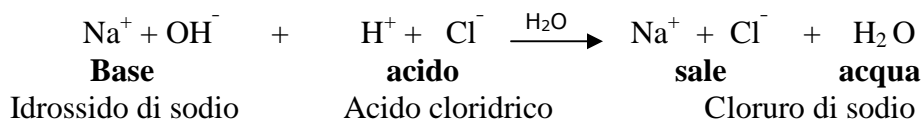
In generale L'acidità di un idrogeno dipende da una serie di fattori:

- **Effetto gruppi sostituenti**: la presenza di atomi o gruppi capaci di attrarre o cedere elettroni influenzano l'acidità. Un gruppo elettron-attrattore stabilizza l'anione disperdendo la sua carica negativa ed indebolisce il legame con l'idrogeno (ne aumenta la polarità), provocando un aumento di acidità. Un gruppo elettron-donatore, destabilizza l'anione concentrando la carica negativa sull'atomo al quale è legato l'idrogeno e diminuisce la polarità del legame con l'idrogeno, provocando una diminuzione dell'acidità. Così l'acido 2-cloroacetico è più acido dell'acido acetico per la presenza di un gruppo elettronattrattore (l'atomo di cloro) che stabilizza l'anione 2-cloroacetato

più stabile meno stabile

- **Anione risonante**: se l'anione che proviene dalla dissociazione dell'acido presenta una carica delocalizzata su più atomi (risonanza), risulta più stabile, provocando un aumento della forza dell'acido. E' ad esempio il caso dell'anione carbossilato

Le basi di Arrhenius sono gli idrossidi dei metalli del primo e secondo gruppo della tavola periodica, come NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$. Infatti in questi composti il legame fra l'ossigeno ed il metallo è ionico per cui in acqua si dissociano liberando ioni OH^-.

Come abbiamo già visto la reazione fra un acido ed una base in soluzione acquosa è in definitiva una reazione di ricombinazione tra ioni H^+ e ioni OH^-

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Base	**acido**	**sale**	**acqua**
Idrossido di sodio	Acido cloridrico	Cloruro di sodio	

Gli ioni Na^+ e Cl^- sono detti **ioni spettatori** in quanto non partecipano alla reazione. la vera reazione che avviene é

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

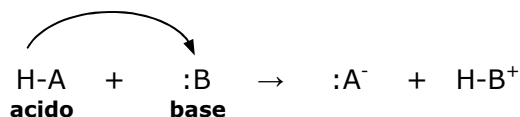
mentre resta in soluzione il sale dissociato.

16.10.2 Acidi e basi secondo Brønsted

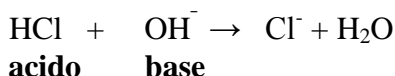
Nel 1923 il chimico danese **Johannes Brønsted** e l'inglese **Thomas Lowry**, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una definizione più generale di acidi e basi.

- *Un acido di Brønsted è una sostanza in grado di cedere ioni H^+ (protoni)*
- *Una base di Brønsted è una sostanza in grado di acquistare ioni H^+ (protoni)*

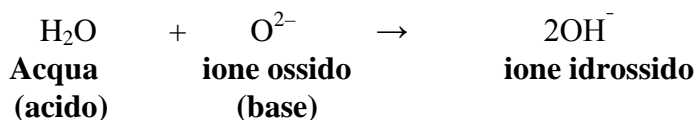
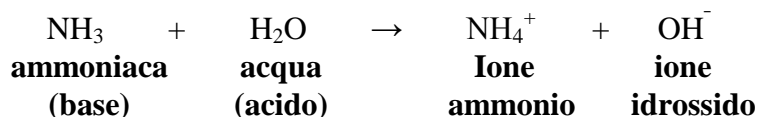
Secondo la teoria di Brønsted e Lowry una reazione acido-base consiste dunque nel trasferimento di un protone da un acido ad una base.

$$\underset{\textbf{acido}}{H\text{-}A} + \underset{\textbf{base}}{:B} \rightarrow :A^- + H\text{-}B^+$$

E' evidente che la definizione di "acido" data da Arrhenius coincide con quella di Brønsted-Lowry. Tutti gli acidi di Arrhenius sono quindi anche acidi di Brønsted e viceversa.

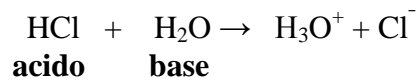
La definizione di base di Brønsted è invece più estensiva. La teoria di Brønsted e Lowry permette di descrivere come basiche sia la basi di Arrhenius sia sostanze che non possono essere classificate tali dalla teoria di Arrhenius.
Le basi di Arrhenius, come gli idrossidi metallici (BOH), sono anche basi di Brønsted. Più precisamente la base di Brønsted è costituita non dall'idrossido metallico, ma dall'anione idrossido (OH^-) che si genera in soluzione acquosa dalla dissociazione dell'idrossido. E' infatti l'anione idrossido che acquista uno ione H^+.

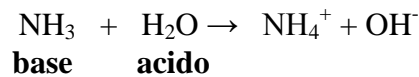
$$\underset{\textbf{acido}}{HCl} + \underset{\textbf{base}}{OH^-} \rightarrow Cl^- + H_2O$$

Ma sostanze come l'ammoniaca e gli ossidi metallici, non classificabili come basi da Arrhenius, sono basi di Brønsted. Le seguenti reazioni sono reazioni acido/base secondo Brønsted.

$$\underset{\substack{\textbf{ammoniaca}\\\textbf{(base)}}}{NH_3} + \underset{\substack{\textbf{acqua}\\\textbf{(acido)}}}{H_2O} \rightarrow \underset{\substack{\textbf{Ione}\\\textbf{ammonio}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\textbf{ione}\\\textbf{idrossido}}}{OH^-}$$

$$\underset{\substack{\textbf{Acqua}\\\textbf{(acido)}}}{H_2O} + \underset{\substack{\textbf{ione ossido}\\\textbf{(base)}}}{O^{2-}} \rightarrow \underset{\textbf{ione idrossido}}{2OH^-}$$

L'ammoniaca e lo ione ossido sono basi di Brønsted essendo in grado di acquistare protoni, ma non sono classificabili come basi di Arrhenius.
Inoltre, la teoria di Brønsted-Lowry non considera l'acqua come un composto neutro, ma come un composto **anfotero**: un acido (in grado di cedere protoni) o una base (in grado di acquistare protoni) a seconda della reazione a cui partecipa.

Nella reazione di dissociazione dell’acido cloridrico, l’acido di Brønsted (HCl) cede un protone all’acqua (base di Brønsted)

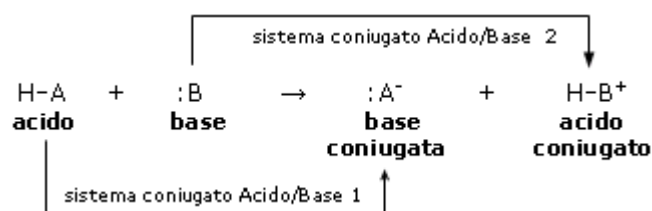
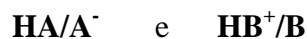
$$\underset{\textbf{acido}}{HCl} + \underset{\textbf{base}}{H_2O} \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Nella reazione dell’ammoniaca in acqua, L’acido di Brønsted (H_2O) cede un protone all’ammoniaca (base di Brønsted)

$$\underset{\textbf{base}}{NH_3} + \underset{\textbf{acido}}{H_2O} \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

La teoria di Brønsted-Lowry considera le reazioni come equilibri dinamici fra prodotti e reagenti, introducendo i concetti di **coppie coniugate acido/base**.

Ogni acido di Brønsted, cedendo uno ione H^+, genera una specie chimica che può rilegarsi ad esso, secondo il concetto dell'equilibrio chimico e quindi della reversibilità delle reazioni. La specie generata è detta **base coniugata dell'acido.**

Ogni base di Brønsted, acquistando uno ione H^+, genera una specie chimica che può rilasciarlo, secondo il concetto dell'equilibrio chimico e quindi della reversibilità delle reazioni. La specie generata è detta **acido coniugato della base.**

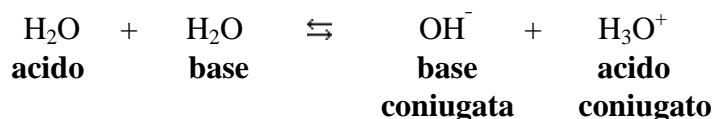
Nella reazione precedente sono presenti le due coppie acido/base

$$\mathbf{HA/A^-} \quad \text{e} \quad \mathbf{HB^+/B}$$

L'acqua che, come abbiamo detto, viene vista come un composto anfotero, potendo sia cedere che acquistare ioni H^+, presenta due coppie coniugate acido/base

$$\underset{\textbf{acido}}{\mathbf{H_3O^+}} / \underset{\textbf{base}}{\mathbf{H_2O}} \qquad \underset{\textbf{acido}}{\mathbf{H_2O}} / \underset{\textbf{base}}{\mathbf{OH^-}}$$

Ovviamente se un acido è forte, con una elevata tendenza a cedere ioni H^+, la sua base coniugata sarà debole, manifestando una scarsa tendenza ad acquistare ioni H^+ (e viceversa). Vedremo che la forza di un acido o di una base può essere misurata e risulta inversamente proporzionale alla forza della specie chimica ad essa coniugata.
Nella teoria di Brønsted-Lowry la forza di un acido o di una base non è misurabile in assoluto, ma sempre in relazione alla forza di un altro acido o base ed in relazione al solvente in cui avviene la reazione. Viene in tal modo introdotto il concetto di **forza relativa** di acidi e basi.

In soluzione acquosa, ad esempio, la forza di un acido o di una base viene misurata proprio in relazione alla forza dell’acqua, cioè alla tendenza che l’acqua manifesta a cedere ed acquistare ioni H^+.
L’acqua si dissocia debolmente in ioni H^+ e ioni OH^- secondo il seguente equilibrio (**autoprotolisi**)

$$\begin{array}{ccccccc} H_2O & + & H_2O & \leftrightarrows & OH^- & + & H_3O^+ \\ \textbf{acido} & & \textbf{base} & & \textbf{base} & & \textbf{acido} \\ & & & & \textbf{coniugata} & & \textbf{coniugato} \end{array}$$

La reazione può essere interpretata come una reazione acido-base di Brønsted, in cui la prima molecola d'acqua (che si comporta da acido) cede uno ione H^+ alla seconda molecola d'acqua (che si comporta da base). Lo ione ossidrile (OH^-) sarà allora la base coniugata dell'acido H_2O, mentre lo ione idronio (H_3O^+) sarà l'acido coniugato della base H_2O.

A 25°C la costante di questo equilibrio vale

$$k_{eq} = \frac{[OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O]^2} = 3{,}24 \cdot 10^{-18}$$

Il valore estremamente piccolo di questa costante ci permette di affermare che l'equilibrio è praticamente tutto spostato verso sinistra e che l'acqua si dissocia in misura trascurabile. La concentrazione di acqua che non si è dissociata all'equilibrio è pertanto praticamente uguale alla concentrazione (costante) dell'acqua pura indissociata (55,55 mol/l). Moltiplicando entrambi i membri dell precedente relazione per la concentrazione dell'acqua pura si ottiene un valore che misura la tendenza di una molecola d'acqua a perdere uno ione H^+ e quindi una misura della sua acidità. Tale valore è detto ka (kappa acida). Il logaritmo naturale negativo della k_a è detto $pk_a = - \ln (k_a)$.

$$k_a = k_{eq} \cdot 55{,}55 = \frac{[OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

$$pk_a = 15{,}74$$

Naturalmente lo stesso ragionamento può essere fatto anche per misurare la tendenza dell'altra molecola d'acqua ad acquistare ioni H^+. In tal modo si misura la basicità dell'acqua. Tale valore è detto kb (kappa basica). Il logaritmo naturale negativo della k_b è detto $pk_b = - \ln (k_b)$.

$$k_b = k_{eq} \cdot 55{,}55 = \frac{\left[OH^-\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{\left[H_2O\right]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

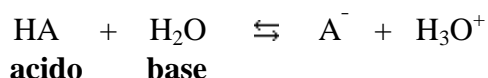
$$pk_b = 15{,}74$$

Nel caso dell'acqua è utile introdurre anche un'ulteriore costante correlata al suo equilibrio di dissociazione, detta **prodotto ionico dell'acqua** (k_w), che si ottiene moltiplicando ulteriormente entrambi i membri per la concentrazione dell'acqua pura.

$$k_w = k_b \cdot 55{,}55 = k_a \cdot 55{,}55 = \left[OH^-\right] \cdot \left[H_3O^+\right] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$pk_w = 14$$

Definiamo ora la forza di un acido HA, misurando la sua tendenza a cedere ioni H^+ all'acqua (forza dell'acido relativa all'acqua: coppia acido/base = H_3O^+/H_2O).

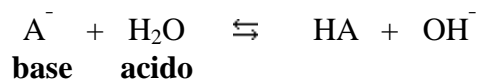
$$\begin{array}{ccccccc} HA & + & H_2O & \leftrightarrows & A^- & + & H_3O^+ \\ \textbf{acido} & & \textbf{base} & & & & \end{array}$$

La costante di equilibrio sarà

$$k_{eq} = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]\cdot[H_2O]}$$

Ed analogamente a quanto abbiamo fatto per misurare l'acidità dell'acqua, definiamo anche per esso la k_a, inglobando la concentrazione dell'acqua nella costante di equilibrio

$$k_a = k_{eq}\cdot[H_2O] = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}$$

Ovviamente tanto più elevato sarà il valore della k_a (e tanto più piccolo il pk_a), tanto più l'equilibrio sarà spostato verso destra, tanto maggiore sarà la tendenza dell'acido a donare ioni H^+ all'acqua e tanto più elevata sarà la sua forza.

Definiamo ora la basicità della sua base coniugata (A^-), misurando la sua tendenza ad acquistare ioni H^+ dall'acqua (forza della base coniugata relativa all'acqua: coppia acido/base = H_2O/OH^-).

$$A^- + H_2O \leftrightarrows HA + OH^-$$

base **acido**

La costante di equilibrio sarà

$$k_{eq} = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]\cdot[H_2O]}$$

Ed analogamente a quanto abbiamo fatto in precedenza, definiamo anche per esso la k_b, inglobando la concentrazione dell'acqua nella costante di equilibrio

$$k_b = k_{eq}\cdot[H_2O] = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]}$$

Moltiplicando ora numeratore e denominatore per la concentrazione degli ioni idronio, otteniamo, la relazione esistente tra la kappa acida di un acido e la kappa basica della sua base coniugata.

$$k_b = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]}\cdot\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[HA]}{[A^-]\cdot[H_3O^+]}\cdot[H_3O^+]\cdot[OH^-] = \frac{1}{k_a}\cdot k_w = \frac{k_w}{k_a}$$

Dunque per un acido e la sua base coniugata vale la relazione

$$kw = 10^{-14} = k_a \cdot k_b.$$

E, passando ai logaritmi vale

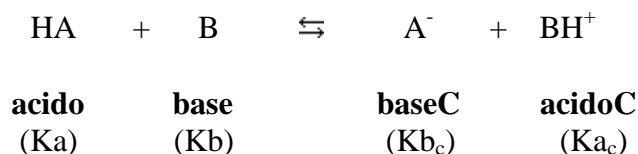
$$pK_a(AH) + pK_b(A^-) = pK_W = 14$$

Le rispettive costanti di dissociazione acida e basica sono dunque inversamente proporzionali. Più forte è un acido e più debole è la sua base coniugata. Inoltre, dato il pK_a di un acido, risulta automaticamente definito il pK_b della sua base coniugata.
Ovviamente la medesima dimostrazione può essere fatta per una base ed il suo acido coniugato.

Tornando all'equilibrio di dissociazione dell'acqua e ricordando che per l'acqua $k_a = k_b = 15{,}74$ potremo affermare che la base coniugata OH^- avrà un $pk_b = 14 – 15{,}74 = -1{,}74$, uguale al pk_a dell'acido coniugato H_3O^+.

Si può inoltre verificare come, in un equilibrio di Brønsted, i valori delle costanti di dissociazione delle due coppie acido/base, siano correlate alla costante complessiva dell'equilibrio.
Consideriamo ad esempio un generico acido HA che reagisca con una generica base B secondo il seguente equilibrio

$$HA \quad + \quad B \quad \leftrightarrows \quad A^- \quad + \quad BH^+$$

acido	**base**		**baseC**	**acidoC**
(Ka)	(Kb)		(Kb_c)	(Ka_c)

la sua costante di equilibrio vale

$$k_c = \frac{[A^-]\cdot[BH^+]}{[HA]\cdot[B]}$$

moltiplicando ora numeratore e denominatore per il prodotto ionico dell'acqua $[H_3O^+][OH^-]$ si ottiene

$$k_c = \frac{[A^-]\cdot[BH^+]}{[HA]\cdot[B]}\cdot\frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_3O^+]\cdot[OH^-]} = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}\cdot\frac{[BH^+]\cdot[OH^-]}{[B]}\frac{1}{[H_3O^+]\cdot[OH^-]} = \frac{Ka\cdot Kb}{k_w} = \frac{Ka}{Ka_c} = \frac{Kb}{Kb_c}$$

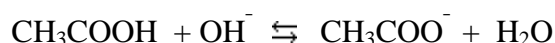
La costante di equilibrio è dunque direttamente proporzionale al prodotto della costante di dissociazione acida e della costante di dissociazione basica dei reagenti. Questo significa che, se i reagenti sono un acido ed una base forti (costanti di dissociazione elevate), la costante di equilibrio è elevata e la reazione è spostata verso destra (verso i prodotti). Se invece i reagenti sono un acido ed una base deboli la costante è piccola e l'equilibrio è spostato verso sinistra (verso i reagenti).

Ricordando poi che l'acido coniugato della base che reagisce ha una kappa acida (Ka_c) pari a K_w/k_b, la costante di equilibrio può essere anche calcolata come il rapporto tra la ka dell'acido che reagisce e la ka dell'acido che si forma ($Kc= ka/Ka_c$). E, passando ai logaritmi

$$pK = pka - pka_c$$

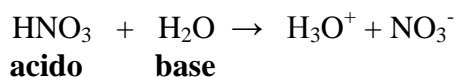
Possiamo dunque affermare che la direzione dell'equilibrio di una reazione di Brønsted sarà dettata dalle forze relative degli acidi e delle basi delle due coppie coniugate e sarà sempre favorito l'accumulo dell'acido e della base più debole.
In una reazione di Brønsted vale il principio che un acido più forte reagisce con una base più forte per dare un acido più debole ed una base più debole. L'equilibrio della reazione è sempre spostato dalla parte delle specie più deboli.

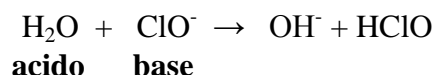
Se ad esempio vogliamo prevedere l'efficienza della reazione di trasformazione dell'acido acetico CH_3COOH nella sua base coniugata, l'anione acetato CH_3COO^-, da parte dello ione idrossido, secondo la reazione

$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrows CH_3COO^- + H_2O$$

sarà sufficiente confrontare l'acidità del acido acetico ($pk_a = 4{,}74$) con quella dell'acqua ($pk_a = 15{,}74$) acido coniugato della base OH^-. La differenza dei due valori di pk è uguale a $pk = 4{,}74 - 15{,}74 = -11$.

Un pk basso corrisponde ad una costante di equilibrio elevata, pari a $1 \cdot 10^{11}$. L'equilibrio è dunque completamente spostato verso destra. Trattando l'acido acetico con lo ione idrossido è quindi possibile ottenere l'anione acetato in maniera quantitativa.

La teoria di Brønsted e Lowry descrive come reazioni acido-base reazioni che sono classificate in modo diverso nella teoria di Arrhenius. Abbiamo già detto che la reazione di dissociazione dell'acqua può essere descritta come una reazione acido-base.
Una reazione di dissociazione acida secondo Arrhenius, diventa una reazione acido-base secondo Brønsted. L'acido di Brønsted (HNO_3) cede un protone all'acqua (base di Brønsted)

$$\underset{\textbf{acido}}{HNO_3} + \underset{\textbf{base}}{H_2O} \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

Una reazione di idrolisi salina secondo Arrhenius, diventa una reazione acido/base secondo Brønsted. Si veda ad esempio la seguente reazione di idrolisi basica dell'ipoclorito di sodio. in cui l'acido di Brønsted (H_2O) cede un protone all'anione ipoclorito ClO^- (base di Brønsted).

$$\underset{\textbf{acido}}{H_2O} + \underset{\textbf{base}}{ClO^-} \rightarrow OH^- + HClO$$

Così la costante di idrolisi $k_h = k_w/k_a$ non è altro che la k_b della base coniugata (anione ipoclorito) dell'acido debole (acido ipocloroso) che forma il sale.

Anche il calcolo del pH in una soluzione tampone può essere fatto in termini di coppia coniugata acido/base. Ad una soluzione tampone formata da un acido debole HA e da un suo sale A^-, si applica la relazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pk_a - \log_{10}\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad o \qquad pH = pk_a + \log_{10}\frac{[A^-]}{[HA]}$$

ottenuta dalla relazione di equilibrio dell'acido debole

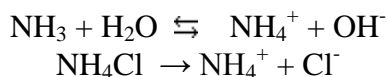
$$k_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

Ma A^- non è altro che la base coniugata dell'acido HA e la relazione di Henderson-Hasselbach diventa

$$pH = pk_a + \log_{10}\frac{[\mathit{Base\ coniugata}]}{[\mathit{Acido\ debole}]}$$

La relazione di Henderson Hasselbach, in questa sua forma più generale, può essere applicata a qualsiasi sistema tampone, anche quelli formati da una base debole con un suo sale.

Si prenda ad esempio un tampone formato da ammoniaca (NH_3) e cloruro di ammonio (NH_4Cl)

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Dalla relazione di equilibrio dell'ammoniaca (equilibrio completamente spostato verso sinistra per la presenza del suo sale di ammonio), si ricava l'equazione di Henderson-Hasselbach per il calcolo del pOH

$$k_b = \frac{[OH^-]\cdot[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

da cui

$$pOH = pk_b + \log_{10}\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Ma lo ione ammonio NH_4^+ non è altro che l'acido coniugato della base debole NH_3 e per la coppia coniugata acido/base vale la relazione

$$k_b = \frac{k_w}{k_a}$$

che, sostituita nella relazione di equilibrio dell'ammoniaca, fornisce

$$\frac{k_w}{k_a} = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{k_a} = \frac{[OH^-]\cdot[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

e quindi

$$[H^+] = k_a\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

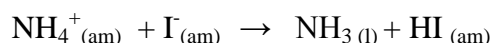
la quale ci permette infine di calcolare la relazione di Henderson-Hasselbach

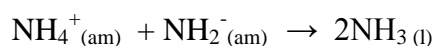
$$pH = pk_a + \log_{10}\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pk_a + \log_{10}\frac{[Base\ debole]}{[Acido\ coniugato]}$$

In definitiva tutti i sistemi tampone sono costituiti da una coppia coniugata acido-base e la relazione di Henderson-Hasselbach può sempre essere utilizzata nella sua **forma generale**

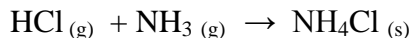
$$pH = pk_a - \log_{10}\frac{[Acido]}{[Base]}$$

La teoria di Brønsted e Lowry risulta più generale rispetto a quella di Arrehnius anche perché può essere applicata a soluzioni non acquose.
Ad esempio, in soluzione ammoniacale, lo ione ammonio (acido di Brønsted) può donare un protone allo ione ioduro (base di Brønsted) per dare ammoniaca e acido iodidrico

$$NH_4^+{}_{(am)} + I^-{}_{(am)} \rightarrow NH_{3\,(l)} + HI_{(am)}$$

Le reazioni di neutralizzazione in solventi non acquosi procedono come nell'acqua. In ammoniaca, ad esempio, il protone solvatato (corrispondente acquoso dello ione idronio H_3O^+) è lo ione ammonio NH_4^+, mentre il corrispondente dello ione idrossido è l'anione NH_2^-.
Tutte le reazioni di neutralizzazione in soluzione ammoniacale possono essere pertanto ricondotte alla reazione

$$NH_4^+{}_{(am)} + NH_2^-{}_{(am)} \rightarrow 2NH_{3\,(l)}$$

La teoria di Brønsted-Lowry rimane valida anche per reazioni che decorrono in fase gassosa, in assenza di un solvente.

Ad esempio, l'acido cloridrico gassoso (acido di Brønsted) può donare protoni all'ammoniaca gassosa (base di Brønsted) per dare una nube di particelle solide di cloruro di ammonio.

$$HCl_{(g)} + NH_{3\,(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)}$$

16.10.3 Acidi e basi secondo Lewis

La definizione più estensiva di acido e base è stata proposta da Lewis.

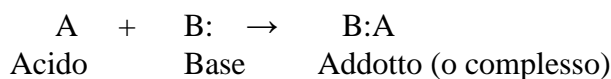
- *Un acido di Lewis è una sostanza (**elettrofila**) in grado di accettare doppietti elettronici*
- *Una base di Lewis è una sostanza(**nucleofila**) in grado di cedere doppietti elettronici*

La reazione tra un acido di Lewis ed una base di Lewis forma un addotto o complesso

A	+	B:	→	B:A
Acido		Base		Addotto (o complesso)

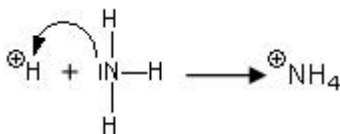
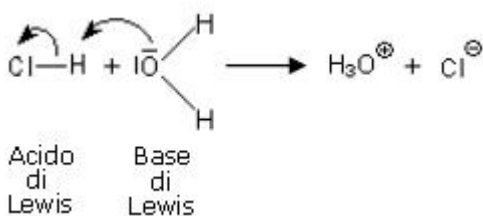
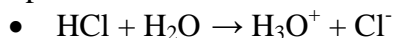
Orbitale saturo — Orbitale vuoto

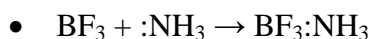
B + A ⟶ B—A

Base di Lewis (Nucleofilo) — Acido di Lewis (Elettrofilo)

La reazione tra un base ed un acido di Lewis viene rappresentata con frecce curve che partono dal doppietto elettronico della base e vanno all'orbitale vuoto dell'acido.
E' possibile verificare che tutti gli acidi e le basi di Brønsted sono anche acidi e basi di Lewis. Ad esempio

- $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Acido di Lewis — Base di Lewis

- $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

Ma la reazione tra il trifluoruro di boro e l'ammoniaca può essere descritta come una reazione acido/base solo secondo Lewis.

- $BF_3 + :NH_3 \rightarrow BF_3:NH_3$

Il trifloruro di boro è un acido di Lewis, mentre non è un acido di Brønsted.

La formazione dello ione idratato esaacquoalluminio $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ è un altro esempio di una reazione acido-base secondo Lewis. Il catione metallico Al^{3+} è un acido di Lewis, mentre le sei molecole di acqua che si legano ad esso sono basi di Lewis.

La definizione di Lewis consente di includere tra gli acidi un maggior numero di sostanze rispetto alla definizione di Brønsted. Sono acidi di Lewis i cationi metallici come Mg^{2+}, i composti del gruppo 3A come BF_3 e $AlCl_3$ che presentano un orbitale vuoto ed in generale i composti dei metalli di transizione con un orbitale vuoto come $TiCl_4$, $FeCl_3$ e$ZnCl_2$.

16.11 Titolazione Acido-base

La titolazione è una tipica operazione dell'analisi chimica che consiste nel determinare la concentrazione o *titolo* di una specie chimica in soluzione (*analita*), facendola reagire con una quantità nota di un dato reagente, detto *titolante*.

Le titolazioni possono essere basate su qualsiasi tipo di reazione chimica. I requisiti principali per la reazione sono la *completezza* (deve avere una elevata costante di equilibrio), e la *rapidità*. Le titolazioni più comuni si basano su reazioni di precipitazione, di formazione di complessi, di ossidoriduzione e acido-base.

Le titolazioni acido-base, ad esempio, permettono di determinare quanto acido (o base) è presente in una soluzione (di concentrazione incognita), misurando la quantità di soluzione basica (o acida) di concentrazione nota, necessaria per reagire in modo completo con la soluzione da titolare, producendo un processo di completa salificazione.

In realtà, come sappiamo, le reazioni chimiche sono soggette ad equilibri e non si completano quasi mai. Quando si parla di una reazione che avviene completamente, nella maggior parte dei casi si sottintende il fatto che l’equilibrio è talmente spostato verso i prodotti da poter considerare la reazione completa. Spesso si descrivono queste reazioni dicendo che avvengono “*in modo quantitativo*”.

Si assume che la titolazione possa definirsi **quantitativa** quando, al termine della reazione, la concentrazione residua dell’analita sia uguale allo 0.1% della sua concentrazioni iniziale

$$[\text{Analita}]_{fin} = 10^{-3}\ [\text{Analita}]_{iniz}$$

Come vedremo ciò pone delle condizioni alla titolabilità delle soluzioni, le quali non possono contenere un analita troppo diluito e/o troppo debole, che impedirebbe il verificarsi di una reazione quantitativa.

Naturalmente il problema delle titolazioni è quello di riuscire a sapere a che punto del processo l'aggiunta dell'agente titolante ha provocato la completa salificazione della soluzione. Tale punto è detto *punto di equivalenza* (o *punto stechiometrico*), poiché un acido reagisce completamente con una base quando le due specie chimiche sono presenti in soluzione con un ugual numero di equivalenti.

Naturalmente quando viene raggiunto il punto di equivalenza, e l'acido e la base si sono completamente trasformati nel sale, il pH non è necessariamente neutro, in quanto alcuni sali presentano idrolisi acida o basica.
Per individuare il momento in cui viene raggiunto il punto di equivalenza è necessario operare immergendo nella soluzione un indicatore che presenti un pH di viraggio uguale al pH della soluzione salina.

Il ***punto di equivalenza*** è solo teorico. Sperimentalmente si determina il ***punto finale*** a cui è associato il cambiamento di colore dell'indicatore.

L'occhio umano riesce infatti ad apprezzare il colore quando le due concentrazioni variano almeno di 10 volte. Ad esempio per un generico indicatore acido HIn, il colore A predomina quando il rapporto $[In^-]/[HIn] < 0.1$ ed il colore B quando $[In^-]/[HIn] > 10$

L'intervallo di viraggio di un indicatore sarà dunque pari a $pH = pk_{ind} \pm 1$. Supponendo ad esempio di impiegare un indicatore acido con $k_a = 10^{-5}$, il viraggio del colore verrà apprezzato quando il pH varia tra 6 e 4 (intervallo di viraggio dell'indicatore).

In generale si sceglie un indicatore il cui intervallo di viraggio coincida il più possibile con la parte più ripida della curva. La scelta dell'indicatore è quindi basata sulla k dell'acido(o base) da titolare e sulla sua concentrazione.
Dato che gli indicatori sono acidi/basi, essi reagiscono con l'analita o il titolante. Per questo motivo l'indicatore viene quindi usato in piccole quantità (gocce) in modo che la sua concentrazione risulti trascurabile rispetto a quelle dell'analita e del titolante..

Se la titolazione viene effettuata con un acido forte ed una base forte il sale che si produce darà un'idrolisi neutra ed è quindi necessario utilizzare un indicatore che viri intorno a pH 7. Nel caso il sale che si forma al punto di equivalenza produca un'idrolisi basica od acida è necessario utilizzare un indicatore opportuno che viri a pH superiori od inferiori a 7.

Dato che il grado di idrolisi sarà diverso a seconda della forza dell'acido, l'indicatore deve essere scelto in funzione della ka dell'acido debole da titolare (o della kb della base debole), ma anche della sua concentrazione.
Purtroppo la concentrazione dell'acido debole (o della base debole) è proprio quella che dobbiamo trovare e quindi il pH del punto di equivalenza potrà essere stimato solo approssimativamente. Nel caso ad esempio dell'acido acetico ($k_a \approx 10^{-5}$), il pH al punto di equivalenza potrà aggirarsi tra 8 e 9, a seconda della concentrazione dell'acido.

Se ad esempio assumiamo che l'acido abbia una concentrazione compresa tra 10^{-1} e 10^{-3}, al punto di equivalenza la concentrazione degli ioni OH^-, come conseguenza dell'idrolisi basica avrà valori compresi tra

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_a} \cdot C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 10^{-1}} = 10^{-5} M \quad \text{e} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_a} \cdot C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 10^{-3}} = 10^{-6} M$$

Quindi il pH di viraggio sarà compreso tra 8 e 9. Possiamo allora usare come indicatore la fenolftaleina che ha un intervallo di viraggio tra 8.3 e 10 (pk_{In} = ca. 9.3).

Nel caso delle titolazioni è opportuno esprimere le concentrazioni mediante la Normalità e quindi in eq/L. Tenendo infatti presente che la normalità di una soluzione è il rapporto tra il numero di equivalenti ed il volume della soluzione

$$N = \frac{n_{eq}}{V_{soluz}}$$

e che il punto di equivalenza si raggiunge quando il numero di equivalenti di acido è pari al numero di equivalenti di base

$$n_{eq_{acido}} = n_{eq_{base}}$$

sostituendo opportunamente si ottiene la <u>*condizione di equivalenza*</u> per le titolazioni acido-base

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

Al punto di equivalenza il prodotto della normalità della soluzione acida per il suo volume è uguale al prodotto della normalità della soluzione basica per il suo volume.

Esempio 1

Calcoliamo la molarità di una soluzione di $Ba(OH)_2$ sapendo che 35,5 mL di tale soluzione vengono completamente salificati da 40, 3 mL di HCl 0,2N.

Sostituendo i dati nella relazione di equivalenza otteniamo

$$0{,}2 \cdot 40{,}3 = N_B \cdot 35{,}5$$

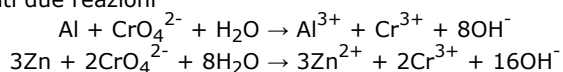
L'unica incognita rimane la normalità della soluzione basica che risulta quindi pari a N_B = 0,227 eq/L. Calcoliamo ora la molarità

$$M_B = \frac{N_B}{n_{OH^-}} = \frac{0{,}227}{2} = 0{,}113\, mol/L$$

Esempio 2

250 mL di una soluzione 0,2 M di ione cromato ossidano completamente 2,8 g di una miscela di Zinco ed Alluminio in ambiente basico secondo le seguenti due reazioni

$$Al + CrO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Al^{3+} + Cr^{3+} + 8OH^-$$

$$3Zn + 2CrO_4^{2-} + 8H_2O \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Cr^{3+} + 16OH^-$$

Calcoliamo la composizione percentuale in peso della miscela.

In 250 mL di una soluzione 0,2 M di cromato vi sono

$$n = M \times V = 0{,}2 \times 0{,}25\ L = 0{,}05\ mol\ di\ CrO_4^{2-}$$

Indichiamo con x il numero di moli di Alluminio che reagiscono con altrettante moli di cromato.
Indichiamo con 3y le moli di Zinco che reagiscono con 2y moli di cromato.

Allora per l'anione cromato dovrà essere

1) $x + 2y = 0{,}05$ (bilancio di massa)

e per la miscela Zinco (P_M = 65,4 g/mol) Alluminio (P_M = 27 g/mol)

2) $x \cdot 27 + 3y \cdot 65{,}4 = 2{,}8$ (bilancio di massa)

Ricaviamo la x dalla 1) e sostituiamola nella 2)

$$(0{,}05 - 2y) \cdot 27 + 3y \cdot 65{,}4 = 2{,}8$$

$$y = 0{,}0102$$

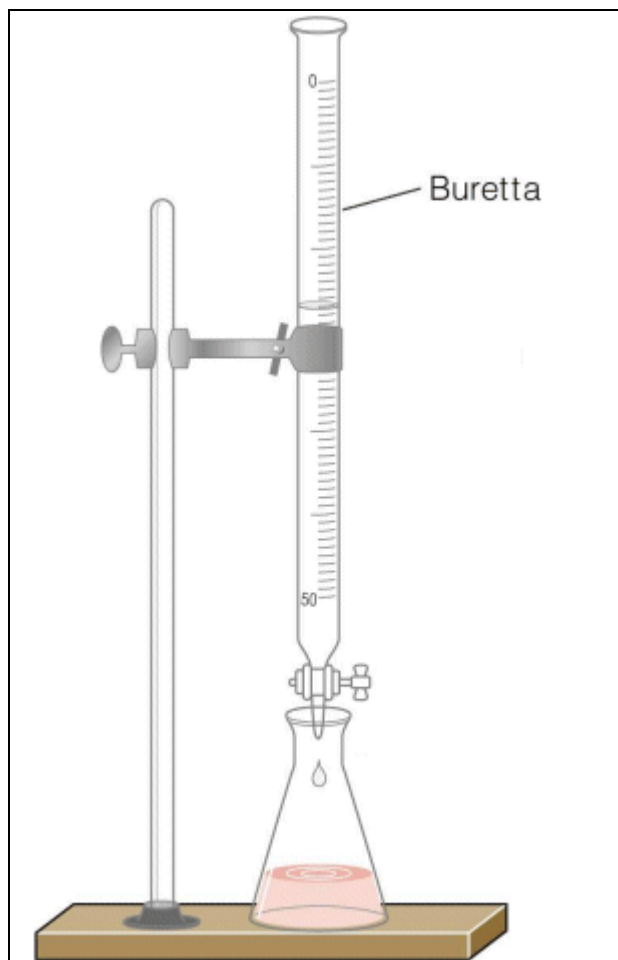
e quindi

$$x = (0{,}05 - 2y) = (0{,}05 - 0{,}0204) = 0{,}0296$$

Dunque la miscela Zinco/Alluminio è composta da

x = 0,0296 mol di Alluminio, pari a 0,0296·27 = 0,8 g — composizione percentuale Al = (0,8 / 2,8) x 100 = 28,6%

3y = 0,0306 mol di Zinco, pari a 0,0306·65,4 = 2,0 g — composizione percentuale Zn = (2,0 / 2,8) x 100 = 71,4%

* * * * * * *

Per eseguire una titolazione occorre una buretta, ossia un tubo di vetro accuratamente graduato (in decimi o ventesimi di mL), terminante con un rubinetto, che permetta di versare la soluzione titolante goccia a goccia. La soluzione da titolare (analita), nella quale si pone una goccia di un opportuno indicatore di pH, viene mantenuta in costante agitazione in modo da renderla omogenea dopo ogni aggiunta. Non appena l'indicatore vira di colore si interrompe immediatamente l'aggiunta della soluzione titolante e si misura, tramite la scala graduata, il volume della soluzione uscita dalla buretta.

Condizione indispensabile affinché il risultato della titolazione sia attendibile è ovviamente che la concentrazione della soluzione titolante sia nota con buona precisione. In altre parole, l’accuratezza del risultato analitico di una titolazione dipende dall’accuratezza della misura della concentrazione del titolante.
E’ possibile conoscere la concentrazione del titolante solo se esso è stato preparato sciogliendo una quantità pesata di reagente puro in un volume noto di soluzione. In tal caso il reagente viene chiamato **standard primario**, poiché è sufficientemente puro per poter essere pesato ed usato direttamente.
Per essere affidabile uno standard primario dovrebbe

- avere una purezza maggiore del 99,98 %,
- essere stabile e reagire rapidamente completamente e selettivamente con l’analita
- poter essere reperito facilmente, essere essiccabile (preferibilmente a 110-120°C) e conservabile allo stato puro;
- rimanere inalterato durante le operazioni di pesata (non deve essere igroscopico, ossidabile all'aria o assorbire anidride carbonica);
- poter essere analizzato con metodi idonei al fine della determinazione della purezza;

- avere preferibilmente un alto peso equivalente in modo da minimizzare l'errore di pesata;
- essere facilmente solubile in acqua.

Nella maggioranza dei casi però, il titolante non è disponibile sotto forma di standard primario. Si utilizza allora una soluzione di titolante avente circa la concentrazione desiderata, per titolare una massa nota di uno standard primario.

Con tale procedimento, detto *standardizzazione*, si determina l'esatta concentrazione della soluzione da utilizzare nell'analisi. Si dice allora che la soluzione è una *soluzione standard*. Se la soluzione standardizzata è usata per titolare una soluzione incognita, allora è detta **standard secondario**.

16.12 Curve di titolazione

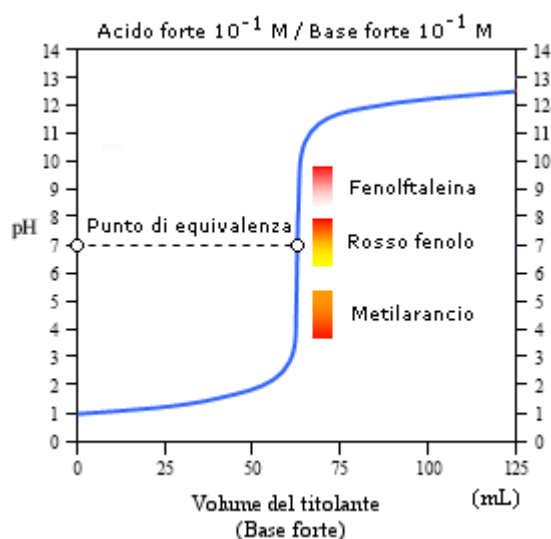
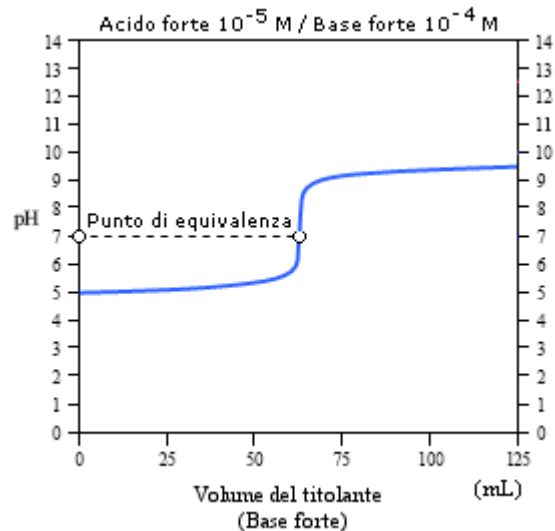
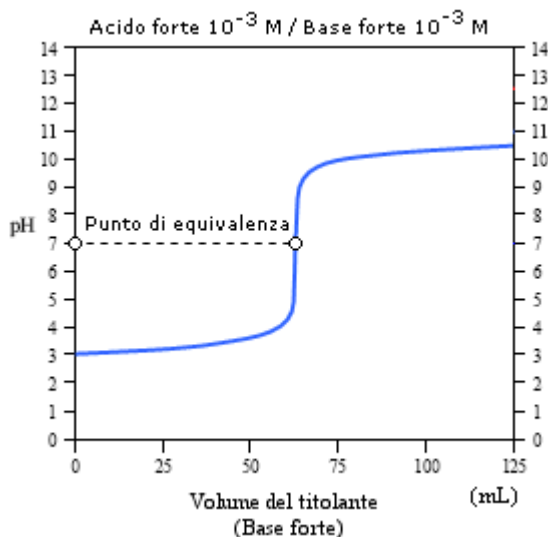
Le curve di titolazione permettono di visualizzare l'andamento del pH della soluzione titolata in funzione del volume aggiunto di soluzione titolante. In corrispondenza del punto stechiometrico si ha un flesso con una brusca variazione del pH.

La curva di titolazione può essere ricavata dalla misura del pH della soluzione durante le aggiunte di acido o di base oppure calcolata, in via semplificata, utilizzando le relazioni già viste per il calcolo del pH.

Le curve di titolazione presentano un caratteristico aspetto sigmoide, caratterizzato da un tratto ripido in corrispondenza del punto di equivalenza in cui si manifesta una brusca variazione di pH.

L'aspetto di una curva di titolazione dipende dalla concentrazione dell'analita e dalla sua forza (valore di k_a o k_b).

16.12.1 Curva di Titolazione di un acido forte con una base forte

La curva di titolazione di un acido forte (analita) con una base forte (titolante) presenta un caratteristico andamento sigmoide con il punto di equivalenza in corrispondenza del flesso (cambiamento di pendenza della curva da positiva a negativa) a pH = 7. Un indicatore adatto per individuare il punto di equivalenza è il Rosso fenolo che presenta un intervallo di viraggio 6,4-8 ed un pk_{In} = 7,5. Tuttavia, se il salto di pH è molto esteso, possono essere utilizzati anche indicatori come la Fenolftaleina o il Metilarancio i quali presentano comunque intervalli di viraggio all'interno del salto di pH.

Le dimensioni del salto di pH dipendono dalla concentrazione dell'analita e del titolante e si riducono con esse.

Esistono delle **condizioni di titolabilità** che devono essere soddisfatte affinché la reazione possa definirsi quantitativa. In altre parole, se tali condizioni sono soddisfatte possiamo essere certi che al termine della titolazione "praticamente" tutto l'analita ha reagito. Poiché durante la titolazione di un acido forte il nostro obiettivo è determinare la concentrazione degli ioni H^+ presenti in soluzione, facendoli reagire con degli ioni OH^- (la base forte), dobbiamo essere certi che al termine della titolazione (al punto di equivalenza) la maggior parte degli ioni H^+ abbia reagito. Abbiamo detto che si considera quantitativa una reazione, al termine della quale, la concentrazione residua dell'analita sia uguale allo 0.1% della sua concentrazioni iniziale. Dunque, affinché tale condizione venga soddisfatta, la concentrazione degli ioni H^+ al punto di equivalenza, dovrà essere almeno 1000 volte più piccola della concentrazione iniziale della soluzione da titolare

$$[H^+]_{iniz} \geq 1000 \times [H^+]_{PE}$$

Ora, poiché la concentrazione iniziale degli ioni H^+ è pari alla concentrazione iniziale dell'acido C_A (si tratta di un acido forte completamente dissociato) e la concentrazione degli ioni H^+ al punto di equivalenza è pari a 10^{-7} M, potremo scrivere

$$C_A \geq 1000 \times 10^{-7}$$

E dunque

$$C_A \geq 10^{-4}$$

che è la condizione di titolabilità di un acido forte

Tracciamo ora la curva di titolazione acido-forte/base-forte
Consideriamo un volume V_A di una soluzione di un generico acido forte $HA \rightarrow H^+ + A^-$, da titolare, avente concentrazione C_A. Usiamo come titolante una generica base forte $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$, di concentrazione C_B ed indichiamo con V_B il volume variabile di titolante via via aggiunto durante la titolazione.
In soluzione sono presenti le seguenti 4 specie chimiche: H^+ B^+ OH^- A^-. Scriviamo dunque quattro equazioni nelle quattro incognite.
La prima è il prodotto ionico dell'acqua

1) $$[H^+][OH^-] = k_w$$

La seconda la ricaviamo dal bilancio di carica

2) $$[H^+] + [B^+] = [A^-] + [OH^-]$$

La terza e la quarta dal bilancio di massa

3) $$[A^-] = \frac{n_A}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

4) $$\left[B^+\right] = \frac{n_B}{V_{tot}} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

Sostituiamo ora la 3) e la 4) nella 2)

5) $$\left[H^+\right] + \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \left[OH^-\right]$$

Ricaviamo la concentrazione degli ioni OH^- dalla 1) e sostituiamo nella 5)

$$\left[H^+\right] + \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \frac{k_w}{\left[H^+\right]}$$

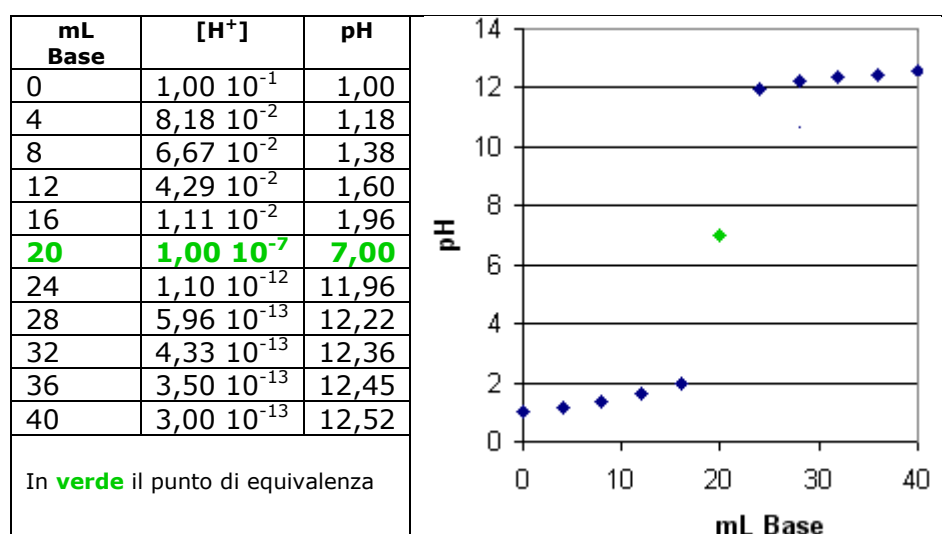
6) $$\left[H^+\right]^2 + \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}\left[H^+\right] - k_w = 0$$

Un'equazione di secondo grado che ci permette di tracciare la curva di titolazione acido-forte/base-forte per punti, determinando la concentrazione degli ioni H^+ (e quindi il pH) della soluzione per diversi valori di V_B (il volume della base titolante via via aggiunto).
Si noti che per $V_B = 0$ la relazione diventa

$$\left[H^+\right]^2 - C_A\left[H^+\right] - k_w = 0$$

che è la formula risolutiva per il calcolo del pH di un acido forte
Usando ad esempio l'equazione 4) per simulare una titolazione di 20 mL di una soluzione 0,1 N di un acido forte usando una soluzione 0,1 N di una base forte si ottengono i seguenti valori

mL Base	[H⁺]	pH
0	$1{,}00\ 10^{-1}$	1,00
4	$8{,}18\ 10^{-2}$	1,18
8	$6{,}67\ 10^{-2}$	1,38
12	$4{,}29\ 10^{-2}$	1,60
16	$1{,}11\ 10^{-2}$	1,96
20	**$1{,}00\ 10^{-7}$**	**7,00**
24	$1{,}10\ 10^{-12}$	11,96
28	$5{,}96\ 10^{-13}$	12,22
32	$4{,}33\ 10^{-13}$	12,36
36	$3{,}50\ 10^{-13}$	12,45
40	$3{,}00\ 10^{-13}$	12,52

In **verde** il punto di equivalenza

È comunque possibile tracciare la curva di titolazione acido-forte/base-forte in modo approssimato suddividendola in due regioni: prima e dopo il punto di equivalenza

Regione 1 – Titolante (Base) in difetto

Prima del punto di equivalenza il numero di equivalenti della base è in difetto rispetto al numero di equivalenti dell'acido forte. Calcoleremo dunque il numero di equivalenti dell'acido residui (non salificati dalla base) e li divideremo per il volume totale della soluzione (V_A + V_B), ottenendo in tal modo la concentrazione residua dell'acido forte non salificato. Essendo l'acido forte(e quindi completamente dissociato), tale concentrazione corrisponderà alla concentrazione degli ioni H^+ in soluzione

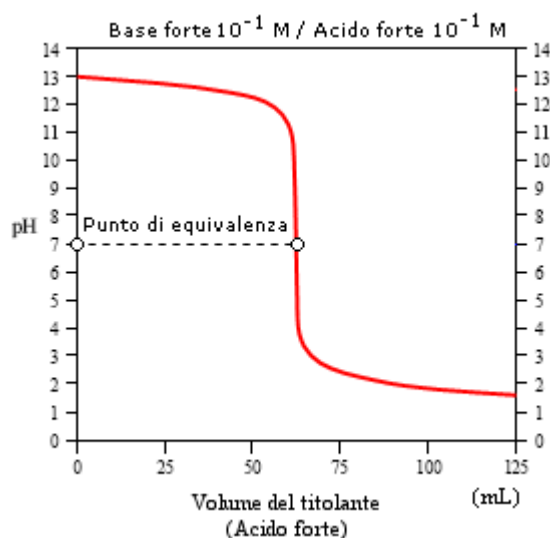
$$\left[H^+\right] = \left[Acido\right]_{residua} = \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_A + V_B}$$

Regione 2 – Titolante (Base) in eccesso

Dopo il punto di equivalenza il numero di equivalenti della base è in eccesso rispetto al numero di equivalenti dell'acido forte. Calcoleremo dunque il numero di equivalenti della base in eccesso (l'acido è stato completamente salificato) e li divideremo per il volume totale della soluzione (V_A + V_B), ottenendo in tal modo la concentrazione della base forte in eccesso. Essendo la base forte (e quindi completamente dissociata), tale concentrazione corrisponderà alla concentrazione degli ioni OH^- in soluzione.

$$[OH^-] = [Base]_{eccesso} = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B} = \frac{N_B V_B - N_A V_A}{V_A + V_B}$$

16.12.2Curva di Titolazione di una base forte con un acido forte

La curva di titolazione di una base forte (analita) con un acido forte (titolante) presenta un andamento speculare rispetto a quella acido-forte/base-forte, con il punto di equivalenza in corrispondenza del flesso (cambiamento di pendenza della curva da positiva a negativa) a pH = 7.

Valgono ovviamente tutte le considerazioni fatte in precedenza. Tuttavia per tracciare la curva si dovrà tener presente che prima del punto di equivalenza sarà l'acido forte ad essere in difetto, mentre dopo il punto di equivalenza sarà in eccesso. Le formule viste in precedenza per il calcolo del pH nelle due ragioni andranno pertanto scambiate

Regione 1 – Titolante (Acido) in difetto

Prima del punto di equivalenza il numero di equivalenti dell'acido (titolante) è in difetto rispetto al numero di equivalenti della base (analita).

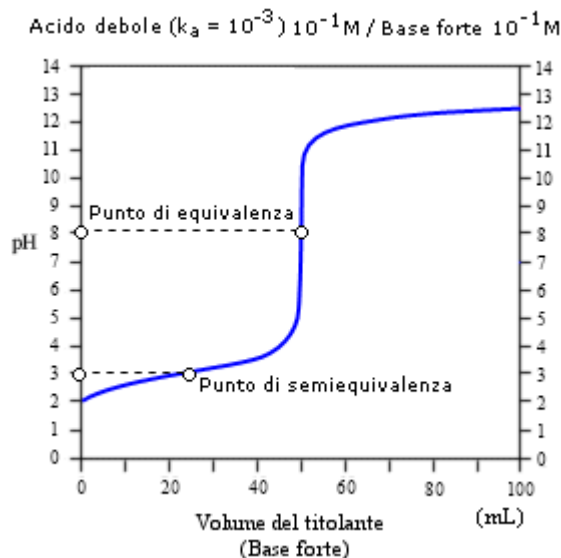
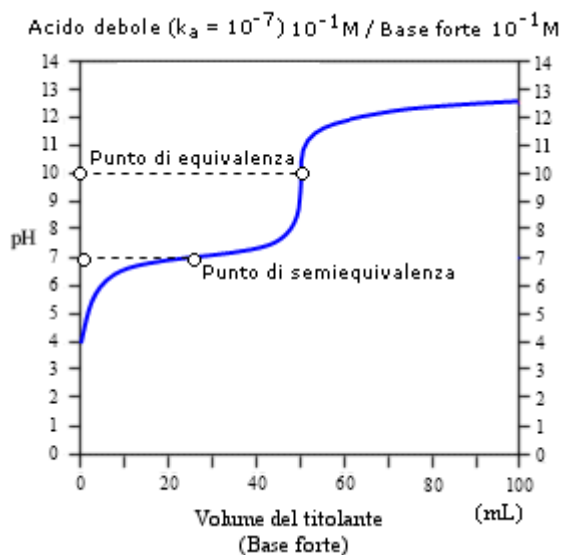
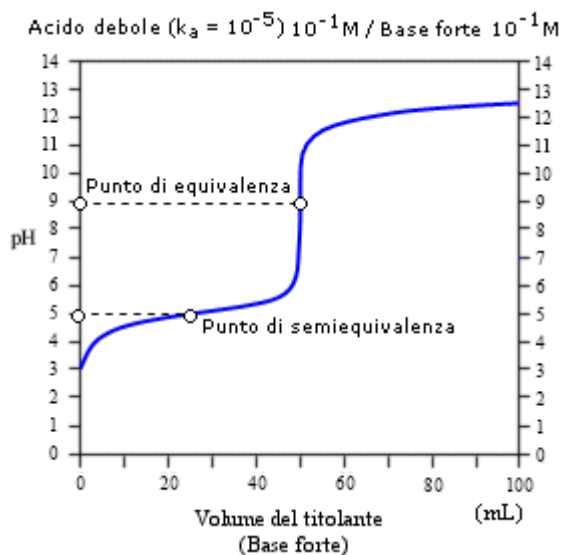
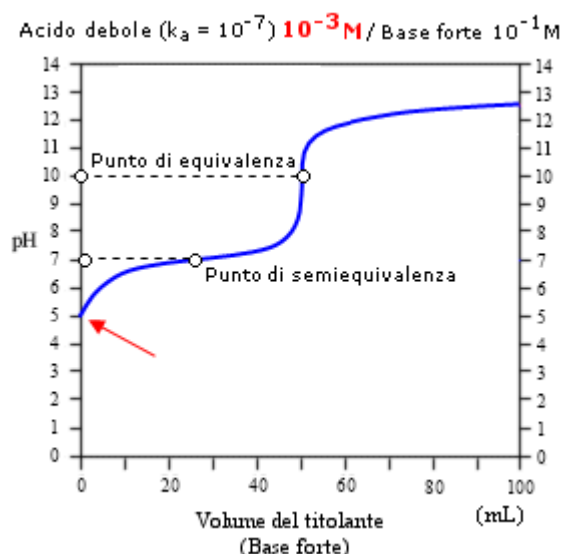
$$[OH^-] = [Base]_{residua} = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B} = \frac{N_B V_B - N_A V_A}{V_A + V_B}$$

Regione 2 – Titolante (Acido) in eccesso

Dopo il punto di equivalenza il numero di equivalenti dell'acido (titolante) è in eccesso rispetto al numero di equivalenti della base (analita).

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_A + V_B}$$

16.12.3 Curva di Titolazione di un acido debole monoprotico con una base forte

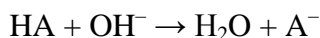
La curva di titolazione di un acido debole monoprotico (analita) con una base forte (titolante) presenta un aspetto diverso rispetto alle precedenti, con il punto di equivalenza a pH > 7, a causa dell'idrolisi basica del sale che si forma. La scelta dell'indicatore dipende dal valore della k_a dell'acido debole da titolare. In genere si usa la Fenolftaleina (pk_{In} = 9,3) che presenta un intervallo di viraggio 8÷9,9.

Le dimensioni del salto di pH al punto di equivalenza dipendono dalla forza (k_a) dell'analita e dalla concentrazione del titolante e diminuiscono con esse.

Una variazione nella concentrazione dell'acido debole modifica solamente il punto di attacco della curva

Anche in questo caso esistono delle **condizioni di titolabilità** che devono essere soddisfatte affinché la reazione possa definirsi quantitativa. Come abbiamo visto nel caso delle titolazioni acido-forte/base-forte, affinché la titolazione possa dirsi avvenuta in maniera praticamente completa (quantitativa) è necessario che la concentrazione dell'analita al punto di equivalenza, sia almeno 1000 volte più piccola della concentrazione iniziale della soluzione da titolare

$$[\text{Analita}]_{iniz} \geq 1000 \times [\text{Analita}]_{PE}$$

In questo caso in soluzione abbiamo un acido debole

$$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$$

L'aggiunta di una quantità equivalente di base forte (e quindi di ioni OH^-) sposterà completamente l'equilibrio dell'acido debole verso destra

$$HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$$

Affinché la reazione possa dirsi avvenuta in modo quantitativo al punto equivalente la concentrazione dell'acido indissociato dovrà essere trascurabile e comunque almeno 1000 volte inferiore alla sua concentrazione iniziale C_A

1) $$C_A = [HA]_{iniz} \geq 1000 \times [HA]_{PE}$$

Inoltre, per definizione, al punto equivalente abbiamo mescolato un egual numero di equivalenti di acido debole e di base forte per cui dovrà essere

2) $$[HA]_{PE} = [OH^-]_{PE}$$

Infine, se al punto di equivalenza praticamente tutto l'acido è stato salificato, potremo dire che la concentrazione del sua forma indissociata è la medesima che aveva l'acido inizialmente

3) $$C_A = [HA]_{iniz} \approx [A^-]_{PE}$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio dell'acido debole al punto di equivalenza

$$k_a = \frac{\left[H^+\right]_{PE} \cdot \left[A^-\right]_{PE}}{[HA]_{PE}}$$

Esprimiamo la concentrazione degli ioni H^+ come $k_w/[OH^-]$

$$k_a = \frac{k_w \cdot \left[A^-\right]_{PE}}{\left[OH^-\right]_{PE} \cdot [HA]_{PE}}$$

poiché per la 2) è $[HA]_{PE} = [OH^-]_{PE}$, potremo allora scrivere

$$k_a = \frac{k_w \cdot \left[A^-\right]_{PE}}{[HA]_{PE}^2}$$

e per la 3)

$$k_a = \frac{k_w \cdot C_A}{[HA]_{PE}^2}$$

$$\frac{k_w \cdot C_A}{k_a} = [HA]_{PE}^2$$

Infine, dalla condizione 1) per cui $[HA]_{PE} \leq 10^{-3}\ C_A$, potremo scrivere

$$\frac{k_w \cdot C_A}{k_a} = [HA]_{PE}^2 \leq \left(10^{-3} C_A\right)^2$$

$$\frac{k_w \cdot C_A}{k_a} \leq 10^{-6} \left(C_A\right)^2$$

$$\frac{k_w}{10^{-6}} \leq k_a \cdot C_A$$

$$10^{-8} \leq k_a \cdot C_A$$

che è la condizione di titolabilità di un acido debole

Tracciamo ora la curva di titolazione acido-debole/base-forte

Consideriamo un volume V_A di una soluzione di un generico acido debole $HA \leftrightarrows H^+ + A^-$, da titolare, avente concentrazione C_A.
Usiamo come titolante una generica base forte $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$, di concentrazione C_B e indichiamo con V_B il volume variabile che via via aggiungeremo alla soluzione dell'analita.

In soluzione sono presenti le seguenti 5 specie chimiche: H^+ B^+ OH^- A^- HA. Scriviamo dunque cinque equazioni nelle cinque incognite.
La prima è il prodotto ionico dell'acqua

1) $[H^+]\ [OH^-] = k_w$

La seconda la ricaviamo dal bilancio di carica

2) $[H^+] + [B^+] = [A^-] + [OH^-]$

La terza e la quarta dal bilancio di massa

3) $$\left[A^-\right] + [HA] = \frac{n_A}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

4) $$\left[B^+\right] = \frac{n_B}{V_{tot}} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

La quinta dall'equilibrio dell'acido debole

$$\mathbf{5)} \qquad k_a = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[A^-\right]}{\left[HA\right]}$$

Eseguendo le opportune sostituzioni si ottiene

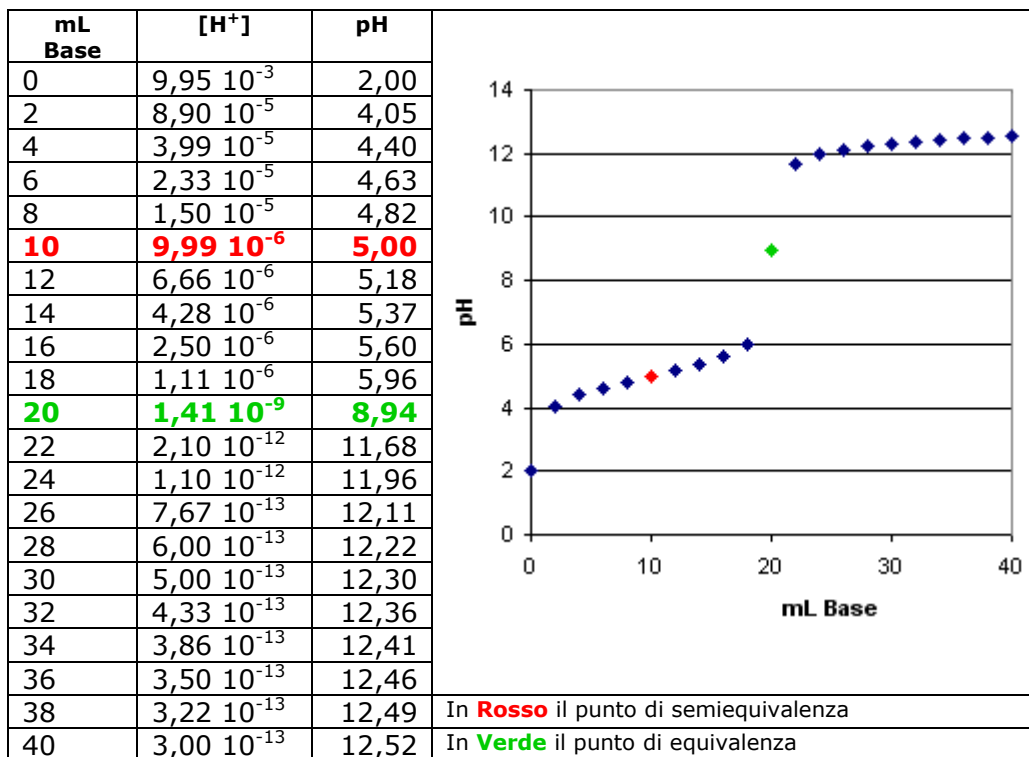
$$\mathbf{6)} \qquad \left[H^+\right]^3 + \left(\frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + k_a\right)\cdot\left[H^+\right]^2 + \left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} k_a - k_w\right)\cdot\left[H^+\right] - k_a k_w = 0$$

Un'equazione di terzo grado che ci permette di tracciare la curva di titolazione acido-debole/base-forte per punti, determinando la concentrazione degli ioni H^+ (e quindi il pH) della soluzione per diversi valori di V_B (il volume della base titolante via via aggiunto).

Si noti che per $V_B = 0$ la relazione diventa

$$\left[H^+\right]^3 + k_a\left[H^+\right]^2 - \left(C_A k_a + k_w\right)\left[H^+\right] - k_a k_w = 0$$

che è la formula risolutiva esatta per il calcolo del pH di un acido debole

Usando ad esempio l'equazione 6) per simulare una titolazione di 20 mL di una soluzione 0,1 N di un acido debole ($k_a = 10^{-5}$) usando una soluzione 0,1 N di una base forte si ottengono i seguenti valori

mL Base	$[H^+]$	pH
0	$9{,}95\ 10^{-3}$	2,00
2	$8{,}90\ 10^{-5}$	4,05
4	$3{,}99\ 10^{-5}$	4,40
6	$2{,}33\ 10^{-5}$	4,63
8	$1{,}50\ 10^{-5}$	4,82
10	**$9{,}99\ 10^{-6}$**	**5,00**
12	$6{,}66\ 10^{-6}$	5,18
14	$4{,}28\ 10^{-6}$	5,37
16	$2{,}50\ 10^{-6}$	5,60
18	$1{,}11\ 10^{-6}$	5,96
20	**$1{,}41\ 10^{-9}$**	**8,94**
22	$2{,}10\ 10^{-12}$	11,68
24	$1{,}10\ 10^{-12}$	11,96
26	$7{,}67\ 10^{-13}$	12,11
28	$6{,}00\ 10^{-13}$	12,22
30	$5{,}00\ 10^{-13}$	12,30
32	$4{,}33\ 10^{-13}$	12,36
34	$3{,}86\ 10^{-13}$	12,41
36	$3{,}50\ 10^{-13}$	12,46
38	$3{,}22\ 10^{-13}$	12,49
40	$3{,}00\ 10^{-13}$	12,52

In **Rosso** il punto di semiequivalenza

In **Verde** il punto di equivalenza

Il calcolo della curva di titolazione può tuttavia essere reso più agevole se si adottano delle ragionevoli approssimazioni, valide per particolari valori o intervalli di concentrazione.

A questo proposito suddividiamo la curva di titolazione acido-debole/base-forte in quattro regioni, per ognuna delle quali verrà adottata una diversa formula risolutiva semplificata ed approssimata per il calcolo del pH.

Calcoliamo il **volume equivalente (V_{eq})**, cioè il volume di base aggiunto in corrispondenza del quale tutto l'acido HA viene salificato ed in soluzione è presente solo il suo anione A^-

Il volume equivalente si calcola a partire dalla condizione di equivalenza, per la quale in soluzione sono presenti un numero di equivalenti dell'acido (n_A) uguale al numero di equivalenti della base (n_B)

$$n_A = n_B$$

e quindi, essendo la normalità $N = n_{eq}/V$, la condizione di equivalenza diventa

$$N_A \times V_A = N_B \times V_B$$

$$V_{eq} = V_B = \frac{N_A V_A}{N_B}$$

La concentrazione del sale al punto di equivalenza sarà

$$C_{sale} = \left[A^-\right]_{PE} = \frac{n_{iniz}}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{eq}}$$

Si tenga presente che quando il numero di equivalenti di base aggiunti è metà del numero di equivalenti di acido ($n_B = ½\ n_A$ e quindi anche $V_B = ½\ V_{eq}$) l'acido è stato per metà trasformato nel suo anione A^- (**punto di semiequivalenza**)

Regione 1 – Punto d'inizio ($V_B = 0$)

Il calcolo del pH iniziale, prima dell'aggiunta di base ($V_B = 0$), si riduce al calcolo della concentrazione di ioni H^+ di una soluzione di un acido debole.

- Se il rapporto $C_A/k_a \geq 10^2$ si usa la formula approssimata che trascura gli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$\left[H^+\right] = \sqrt{k_a \cdot C_A}$$

- Se il rapporto $C_A/k_a < 10^2$ si usa la formula approssimata che tiene conto degli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$\left[H^+\right] = \frac{\sqrt{k_a^{\ 2} + 4\left(k_a C_A + k_w\right)} - k_a}{2}$$

Regione 2 – Regione tampone (Titolante < Analita)

Il Titolante è in difetto. In soluzione sono presenti un numero di equivalenti di acido debole superiore al numero di equivalenti di base forte

$$n_A > n_B$$

$$N_A \times V_A > N_B \times V_B$$

Prima del punto di equivalenza solo parte dell'acido debole è stato dunque salificato e quindi in soluzione è presente ancora acido debole insieme al suo sale. Siamo dunque in presenza di una soluzione tampone. Il calcolo del pH si esegue con la relazione di Henderson-Hasselbach

$$\left[H^+\right] = k_a \cdot \frac{[Acido]}{[Base]} = k_a \cdot \frac{[HA]}{\left[A^-\right]}$$

$$pH = pk_a - \log_{10} \frac{[HA]}{\left[A^-\right]}$$

Il pH dipende solo dal rapporto tra le due concentrazioni (oltre che dal pk_a, ovviamente) ed è indipendente dal fattore diluizione che si ha come conseguenza dell'aggiunta di soluzione titolante.

Il rapporto $[HA]/[A^-]$ si riduce infatti ad un rapporto tra numero di moli essendo il volume il medesimo sia per l'acido indissociato che per il suo anione (base coniugata)

$$\frac{[HA]}{\left[A^-\right]} = \frac{n_{HA}/V}{n_{A^-}/V} = \frac{n_{HA}}{n_{A^-}}$$

Il numero di moli di acido non ancora salificate sono

$$n_{HA} = C_A V_A - C_B V_B$$

mentre il numero di moli di anione che si è formato è ovviamente uguale al numero di equivalenti di base forte introdotte in soluzione

$$n_{A^-} = N_B V_B$$

Dunque il calcolo del pH nella regione tampone si esegue utilizzando la seguente relazione

$$pH = pk_a - \log_{10} \frac{[HA]}{\left[A^-\right]} = pk_a - \log_{10} \frac{C_A V_A - C_B V_B}{C_B V_B}$$

Se stiamo titolando una base debole, avente costante di dissociazione basica k_b, con un acido forte la relazione è analoga con la differenza che

- k_a sarà la costante dell'acido coniugato della base debole è varrà k_w/k_b
- le moli di base debole non ancora titolate varranno $C_B V_B - C_A V_A$ e si troveranno a denominatore del rapporto
- le moli dell'acido coniugato che si formano dalla titolazione varranno $C_A V_A$ e si troveranno a numeratore del rapporto

$$pH = pk_a - \log_{10} \frac{[Acido]}{[Base]} = pk_a - \log_{10} \frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}$$

All'interno della regione tampone si trova il **punto di semiequivalenza**, in cui sono stati aggiunti alla soluzione un numero di equivalenti di base forte pari alla metà di quelli necessari per salificare

completamente l'acido. In questo modo in soluzione è presente una quantità di acido indissociato pari alla quantità del suo anione. Il loro rapporto vale 1 e dunque

$$pH = pk_a - \log_{10}\frac{[HA]}{[A^-]} = pk_a - \log_{10} 1 = pk_a$$

Al punto di semiequivalenza la soluzione presenta un pH pari al pk dell'acido debole. La curva di titolazione presenta un flesso in corrispondenza del punto di semiequivalenza (la pendenza da negativa diventa positiva)

La regione tampone ha un'ampiezza di circa due punti di pH intorno al pk_a ($pk_a \pm 1$)

Regione 3 – Punto di equivalenza (Titolante = Analita)
Al punto di equivalenza, siamo in presenza di un flesso (la pendenza da positiva ritorna negativa) e tutto l'acido è stato salificato. In soluzione è presente il sale di un acido debole che dà quindi idrolisi basica. La sua concentrazione è pari al numero di moli iniziali dell'acido ($n_A = C_A V_A$) diviso il volume totale della soluzione ($V_{tot} = V_A + V_B = V_A + V_{eq}$)
Il volume della soluzione basica V_B aggiunto è detto **volume equivalente** (V_{eq})

$$V_{eq} = V_B = \frac{N_A V_A}{N_B}$$

La concentrazione del sale al punto di equivalenza sarà

$$C_{sale} = [A^-]_{PE} = \frac{n_{iniz}}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{eq}}$$

Il calcolo del pH per il punto di equivalenza utilizza le relazioni semplificate per l'idrolisi basica (o per una base debole). Dopo aver calcolato la costante di idrolisi

$$k_h = \frac{k_w}{k_a}$$

- Se il rapporto $C_{sale}/k_h \geq 10^2$ si usa la formula approssimata che trascura gli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$[OH^-] = \sqrt{k_h \cdot C_{sale}} = \sqrt{\frac{k_w}{k_a}[A^-]_{PE}}$$

- Se il rapporto $C_A/k_a < 10^2$ si usa la formula approssimata che tiene conto degli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{k_h^2 + 4(k_h C_{sale} + k_w)} - k_h}{2}$$

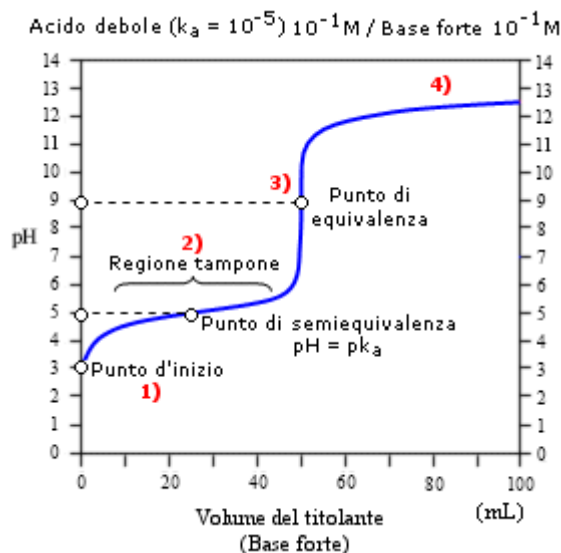
Regione 4 – Dopo il punto di equivalenza (Titolante > Analita)

Dopo il punto equivalente il pH è determinato dall'eccesso di base forte e la curva risulta identica a quella di una titolazione acido-forte-base-forte

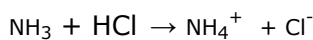
$$n_A < n_B$$

$$N_A \times V_A < N_B \times V_B$$

Calcoleremo dunque il numero di equivalenti della base in eccesso (l'acido è stato completamente salificato) e li divideremo per il volume totale della soluzione ($V_A + V_B$), ottenendo in tal modo la concentrazione della base forte in eccesso. Essendo la base forte (e quindi completamente dissociata), tale concentrazione corrisponderà alla concentrazione degli ioni OH^- in soluzione.

$$[OH^-] = [Base]_{eccesso} = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B} = \frac{N_B V_B - N_A V_A}{V_A + V_B}$$

Esempio 1

Costruiamo la curva di titolazione di 60 mL di una soluzione $2\ 10^{-2}$ M (= $2\ 10^{-2}$ N) di ammoniaca NH_3 usando come titolante una soluzione 0,1 M (= 0,1 N) di HCl. Per l'ammoniaca $k_b = 1,8\ 10^{-5}$ (pk_b = 4,74). Eseguiamo calcoli di pH per ogni aggiunta di 2 mL di soluzione titolante.

L'ammoniaca reagisce quantitativamente con un acido forte come l'acido cloridrico per dare cloruro di ammonio NH_4Cl.

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

La curva di titolazione sarà dunque simmetrica rispetto a quella di un acido debole monoprotico titolato con una base forte

1) calcoliamo il volume equivalente

$$V_{eq} = V_A = \frac{N_B V_B}{N_A} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60mL}{0,1} = 12mL$$

dunque

V_{eq} = 12 mL (punto di equivalenza)

½V_{eq} = 6 mL (punto di semiequivalenza)

2) calcoliamo il pH di inizio prima dell'aggiunta di titolante (V_A = 0). Possiamo usare la relazione semplificata ($C/k > 10^2$) per il calcolo del pH per una base debole monoprotica

$$[OH^-] = \sqrt{k_b \cdot C_B} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 7,0 \cdot 10^{-4}\, mol/L$$

pOH = - $\log_{10}$ (7,0 10^{-4}) = 3,2

pH = 14 – 3,2 = **10,8**

3) calcoliamo il pH per 5 punti nella regione tampone (V_A = 2 mL; 4 mL; 6 mL; 8 mL; 10 mL) a al punto di equivalenza (V_A = 12 mL)

Nella regione tampone coesistono le specie NH_3/ NH_4^+

La k_a dello ione ammonio NH_4^+, l'acido coniugato dell'ammoniaca, vale $k_a = k_w/k_b = 10^{-14}/1,8\ 10^{-5} = 5,6\ 10^{-10}$ (pk_a = 9,26)

$$pH = pk_a - \log_{10}\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = pk_a - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right)$$

- Per 2 mL di titolante

$$pH = pk_a - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 9,26 - \log_{10}\left(\frac{0,1 \cdot 2}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60 - 0,1 \cdot 2}\right) = 9,26 + 0,7 = 9,76$$

pH = **9,76**

- Per 4 mL di titolante

$$pH = pk_a - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 9,26 - \log_{10}\left(\frac{0,1 \cdot 4}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60 - 0,1 \cdot 4}\right) = 9,26 + 0,3 = 9,56$$

pH = **9,56**

- Per 6 mL di titolante siamo al punto di semiequivalenza e quindi

$$pH = pk_a = 9,26$$

pH = **9,26**

- Per 8 mL e 10 mL di titolante siamo ancora nella regione tampone

$$pH = pk_a - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 9,26 - \log_{10}\left(\frac{0,1 \cdot 8}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60 - 0,1 \cdot 8}\right) = 9,26 - 0,3 = 8,96$$

pH = **8,96**

$$pH = pk_a - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 9,26 - \log_{10}\left(\frac{0,1 \cdot 10}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60 - 0,1 \cdot 10}\right) = 9,26 - 0,7 = 8,56$$

pH = **8,56**

- Per 12 mL di titolante siamo al punto di equivalenza. In soluzione è presente solo lo ione ammonio NH_4^+ che, essendo il sale della base debole ammoniaca, dà una idrolisi acida. La sua concentrazione è pari al numero di moli iniziali della base ($n_B = C_B V_B$) diviso il volume totale della soluzione ($V_{tot} = V_B + V_A = V_B + V_{eq}$)

$$C_{NH_4^+} = [NH_4^+]_{PE} = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{eq}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{60 + 12} = 1,67 \cdot 10^{-2}$$

e la concentrazione degli ioni H^+

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_w}{k_b} C_{NH_4^+}} = \sqrt{(5,6 \cdot 10^{-10}) \cdot (1,67 \cdot 10^{-2})} = 3,1 \cdot 10^{-6}$$

pH = - $\log_{10}$ (3,1 10^{-6}) = **5,51**

4) calcoliamo il pH per 4 punti nella regione oltre il punto di equivalenza, nella zona governata dall'acido forte (titolante) (V_A = 14 mL; 16 mL; 18 mL; 20 mL)

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{n_A - n_B}{V_B + V_A} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_B + V_A}$$

- Per 14 mL di titolante

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}1 \cdot 14 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{60 + 14} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$$

pH = - $\log_{10}$ (2,7 10^{-3}) = **2,57**

- Per 16 mL di titolante

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}1 \cdot 16 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{60 + 16} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$$

pH = - $\log_{10}$ (5,3 10^{-3}) = **2,28**

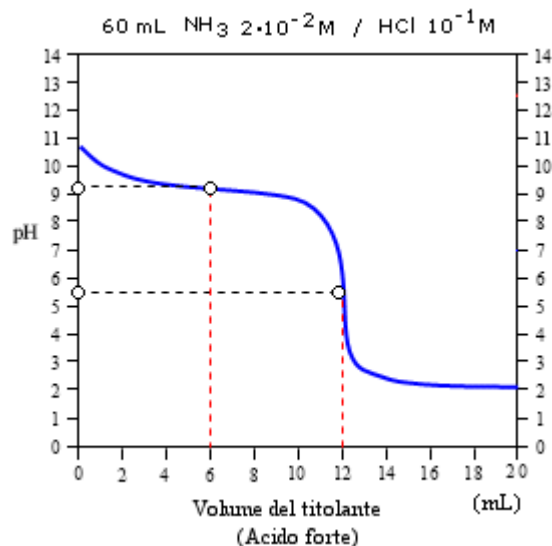
- Per 18 mL di titolante

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}1 \cdot 18 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{60 + 18} = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$$

pH = - $\log_{10}$ (7,7 10^{-3}) = **2,11**

- Per 18 mL di titolante

$$[H^+] = [Acido]_{eccesso} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}1 \cdot 20 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{60 + 20} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$$

pH = - $\log_{10}$ (1,0 10^{-2}) = **2,00**

Esempio 2
80 mL di una soluzione di un acido debole monoprotico HA vengono titolati con NaOH 0,1 M. Dopo l'aggiunta di 80 mL di soluzione titolante è stato raggiunto il punto di semiequivalenza ed il pH era pari a3,3. Calcoliamo il pH iniziale ed il pH al punto di equivalenza

1) calcoliamo la concentrazione dell'analita e la sua k_a
Al punto di semiequivalenza sono state aggiunte

$$N = MV = 0,1 \times 0,08\ L = 8\ 10^{-3}\ \text{mol di NaOH}$$

le quali devono aver reagito con metà delle moli dell'analita inizialmente presente. Negli 80 mL di soluzione da titolare dovevano dunque essere inizialmente presenti 16 10^{-3} = 1,6 10^{-2} mol di acido debole HA e la sua concentrazione iniziale è quindi

$$C_A = n/V = 1,6\ 10^{-2} / 0,08\ L = 0,2\ M$$

Al punto di semiequivalenza si ha pH = pK_a e dunque la k_a dell'analita vale $10^{-3,3}$ = 5 10^{-4}

2) calcoliamo il pH al punto di inizio
Si tratta di calcolare il pH di un acido debole di concentrazione C_A = 0,2 M e pk_a = 3,3 (k_a = 5 10^{-4}). Il rapporto C/K > 10^2 e quindi possiamo usare la seguente formula approssimata

$$\left[H^+\right] = \sqrt{k_a \cdot C_A}$$

ed eseguendo il logaritmo decimale negativo di entrambi i membri

$$pH = ½\ (pka\ - \log C_A) = = ½\ (3,3\ - \log 0,2) = 2$$

2) calcoliamo il pH al punto di equivalenza
Se al punto di semiequivalenza sono stati introdotti 80 mL di titolante, al punto di equivalenza ne saranno stati aggiunti complessivamente il doppio (V_{eq} = 180 mL). Se ora aggiungiamo al volume del titolante il volume iniziale della soluzione troviamo che il volume totale della soluzione al punto di equivalenza sarà

$$V_{tot} = V_A + V_{eq} = 80 + 180 = 240\ mL$$

Tutte le 1,6 10^{-2} moli iniziali di acido debole HA saranno state trasformate in altrettante moli del suo anione A^-, la cui concentrazione al punto di equivalenza sarà

$$[A^-]_{PE} = n/V = 1,6\ 10^{-2}\ mol / 0,24\ L = 6,7\ 10^{-2}\ M$$

essendo l'anione A^- la base coniugata di un acido debole si comporterà come una base debole (idrolisi basica) con k_b = k_w/k_a = 10^{-14} / 5 10^{-4} = 2 10^{-11} e dunque con $pk_b = pk_w - pk_a$ = 14 – 3,3 = 10,7

Si tratta di calcolare il pH di una base debole di concentrazione C_B = 6,7 10^{-2} M e pk_b = 10,7 (k_a = 2 10^{-11}). Il rapporto C/K > 10^2 e quindi possiamo usare la seguente formula approssimata

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{k_b \cdot C_B}$$

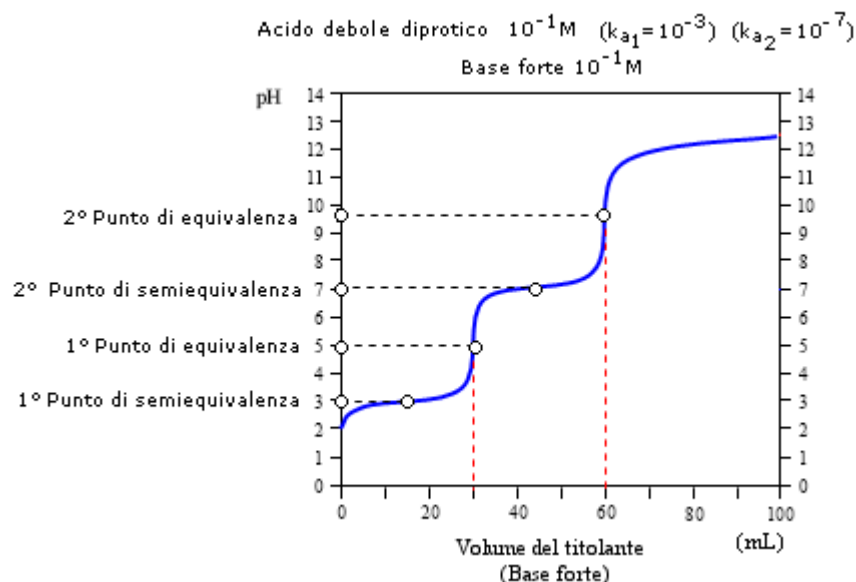
ed eseguendo il logaritmo decimale negativo di entrambi i membri

$$pOH = ½\ (pkb\ - \log C_B) = = ½\ (10,7\ - \log 6,7\ 10^{-2}) = 5,9$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,9 = 8,1$$

16.12.4 Curva di Titolazione di un acido debole poliprotico con una base forte

Per poter titolare un acido poliprotico è necessario effettuare il controllo della titolabilità per ciascuna delle sue costanti di dissociazione. È cioè necessario che sia, $C_a k_{a1} \geq 10^{-8}$, $C_a k_{a2} \geq 10^{-8}$ e così via. Inoltre, affinché la curva di titolazione presenti flessi distinti in corrispondenza dei punti di equivalenza, deve essere verificato che il rapporto fra le costanti sia $k_{a1}/k_{a2} \geq 10^3$, $k_{a2}/k_{a3} \geq 10^3$, ecc.

Una curva di titolazione di un acido poliprotico presenta un punto di equivalenza, ed uno di semiequivalenza, per ciascun equilibrio di dissociazione.

Tracciamo ora la curva di titolazione per un acido debole diprotico titolato tramite base forte.

Consideriamo un volume V_A di una soluzione di un generico acido debole diprotico H_2A di concentrazione C_A che presenti i seguenti due equilibri di dissociazione successivi

$$H_2A \leftrightarrows H^+ + HA^-$$

$$HA^- \leftrightarrows H^+ + A^{2-},$$

Usiamo come titolante una generica base forte $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$, di concentrazione C_B e indichiamo con V_B il volume variabile che via via aggiungeremo alla soluzione dell'analita.

In soluzione sono presenti le seguenti 6 specie chimiche: H^+ B^+ OH^- A^{2-} HA^- HA. Scriviamo dunque sei equazioni nelle sei incognite.
La prima è il prodotto ionico dell'acqua

1) $$[H^+]\,[OH^-] = k_w$$

La seconda la ricaviamo dal bilancio di carica

2) $$[H^+] + [B^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

La terza e la quarta dal bilancio di massa

3) $$[A^{2-}] + [HA^-] + [HA] = \frac{n_A}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

4) $$[B^+] = \frac{n_B}{V_{tot}} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

La quinta e la sesta dagli equilibri di successiva dissociazione dell'acido debole

5) $$k_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

$$\textbf{6)} \qquad k_{a2} = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[A^{2-}\right]}{\left[HA^-\right]}$$

Eseguendo le opportune sostituzioni si ottiene

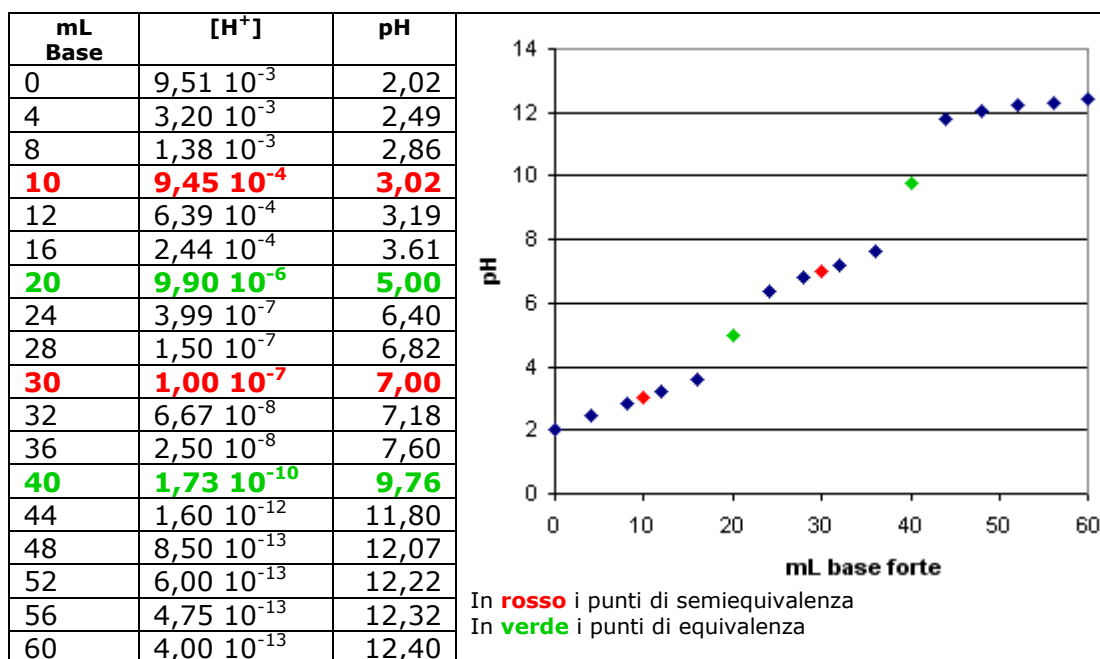
$$\textbf{7)} \qquad \left[H^+\right]^4 + \left(\frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + k_{a1}\right)\cdot\left[H^+\right]^3 + \left(k_{a1}k_{a2} + \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}k_{a1} - k_w\right)\cdot\left[H^+\right]^2 + \\ + \left(\frac{C_B V_B - 2C_A V_A}{V_A + V_B}k_{a1}k_{a2} - k_{a1}k_w\right)\cdot\left[H^+\right] - k_{a1}k_{a2}k_w = 0$$

Un'equazione di quarto grado che ci permette di tracciare la curva di titolazione acido-debole-diprotico/base-forte per punti, determinando la concentrazione degli ioni H^+ (e quindi il pH) della soluzione per diversi valori di V_B (il volume della base titolante via via aggiunto).

Si noti che per $V_B = 0$ la relazione diventa

$$\left[H^+\right]^4 + k_{a1}\cdot\left[H^+\right]^3 + \left(k_{a1}k_{a2} - C_A k_{a1} - k_w\right)\cdot\left[H^+\right]^2 - \left(2C_A k_{a1}k_{a2} + k_{a1}k_w\right)\cdot\left[H^+\right] - k_{a1}k_{a2}k_w = 0$$

che è la formula risolutiva esatta per il calcolo del pH di un acido debole diprotico

Usando ad esempio l'equazione 7) per simulare una titolazione di 20 mL di una soluzione 0,1 M di un acido debole diprotico ($k_{a1} = 10^{-3}$; $k_{a2} = 10^{-7}$) usando una soluzione 0,1 M di una base forte si ottengono i seguenti valori

mL Base	$[H^+]$	pH
0	$9{,}51\ 10^{-3}$	2,02
4	$3{,}20\ 10^{-3}$	2,49
8	$1{,}38\ 10^{-3}$	2,86
10	**$9{,}45\ 10^{-4}$**	**3,02**
12	$6{,}39\ 10^{-4}$	3,19
16	$2{,}44\ 10^{-4}$	3.61
20	**$9{,}90\ 10^{-6}$**	**5,00**
24	$3{,}99\ 10^{-7}$	6,40
28	$1{,}50\ 10^{-7}$	6,82
30	**$1{,}00\ 10^{-7}$**	**7,00**
32	$6{,}67\ 10^{-8}$	7,18
36	$2{,}50\ 10^{-8}$	7,60
40	**$1{,}73\ 10^{-10}$**	**9,76**
44	$1{,}60\ 10^{-12}$	11,80
48	$8{,}50\ 10^{-13}$	12,07
52	$6{,}00\ 10^{-13}$	12,22
56	$4{,}75\ 10^{-13}$	12,32
60	$4{,}00\ 10^{-13}$	12,40

In **rosso** i punti di semiequivalenza
In **verde** i punti di equivalenza

Il calcolo della curva di titolazione può tuttavia essere reso più agevole se si adottano delle ragionevoli approssimazioni, valide per particolari valori o intervalli di concentrazione.
Se il rapporto tra le costanti di dissociazione successive è maggiore di 10^3 è infatti possibile costruire le curve di titolazione trattando ciascun equilibrio di dissociazione separatamente.

A questo proposito suddividiamo la curva di titolazione acido-debole/base-forte in sei regioni, per ognuna delle quali verrà adottata una diversa formula risolutiva semplificata ed approssimata per il calcolo del pH.

Calcoliamo il **volume equivalente** (**V_{eq}**), cioè il volume di base aggiunto in corrispondenza del quale tutto l'acido H_2A viene salificato ed in soluzione è presente solo il suo anione A^{2-}

$$V_{eq} = V_B = \frac{N_A V_A}{N_B}$$

Si tenga presente che

1) quando il numero di equivalenti aggiunti di base è un quarto del numero di equivalenti di acido (n_B = ¼ n_A e quindi anche V_B = ¼ V_{eq}) l'acido è stato per metà trasformato in HA^- (**primo punto di semiequivalenza**)

2) quando il numero di equivalenti aggiunti di base è metà del numero di equivalenti di acido (n_B = ½ n_A e quindi anche V_B = ½ V_{eq}) l'acido è stato completamente trasformato in HA^- (**primo punto di equivalenza**)

3) quando il numero di equivalenti aggiunti di base è tre quarti del numero di equivalenti di acido (n_B = ¾ n_A e quindi anche V_B = ¾ V_{eq}) HA^- è stato per metà trasformato in A^{2-} (**secondo punto di semiequivalenza**)

4) quando il numero di equivalenti aggiunti di base eguaglia il numero di equivalenti di acido (n_B = n_A e quindi anche V_B = V_{eq}) tutto l'acido è stato salificato e quindi in soluzione è presente solo l'anione A^{2-} (**secondo punto di equivalenza**)

Regione 1 – Punto d'inizio (V_B = 0)
Il calcolo del pH iniziale, prima dell'aggiunta di base (V_B = 0), si riduce al calcolo della concentrazione di ioni H^+ di una soluzione di un acido debole diprotico del quale trascuriamo il secondo equilibrio di dissociazione.

- Se il rapporto $C_A/k_{a1} \geq 10^2$ si usa la formula approssimata che trascura gli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1} \cdot C_A}$$

- Se il rapporto $C_A/k_{a1} < 10^2$ si usa la formula approssimata che tiene conto degli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$[H^+] = \frac{\sqrt{k_{a1}^2 + 4(k_{a1}C_A + k_w)} - k_{a1}}{2}$$

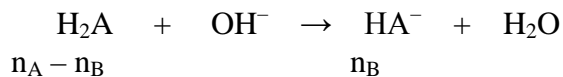
Regione 2 – Prima regione tampone - miscela H_2A/HA^- (V_B < ½ V_{eq})

Il Titolante è in difetto e non abbiamo ancora raggiunto il primo punto di equivalenza,

$$n_B < ½ \; n_A$$

$$(N_B \times V_B) < \frac{1}{2}(N_A \times V_A)$$

Prima del primo punto di equivalenza solo parte dell'acido debole è stato dunque trasformato in HA^- secondo la reazione

$$\underset{n_A - n_B}{H_2A} + OH^- \rightarrow \underset{n_B}{HA^-} + H_2O$$

Siamo dunque in presenza di una soluzione tampone H_2A/HA^- . Il calcolo del pH si esegue con la relazione di Henderson-Hasselbach

$$\left[H^+\right] = k_a \cdot \frac{[Acido]}{[Base]} = k_a \cdot \frac{[H_2A]}{\left[HA^-\right]}$$

$$pH = pk_a - \log_{10} \frac{[H_2A]}{\left[HA^-\right]}$$

Come abbiamo già visto per la titolazione di un acido debole monoprotico, anche in questo caso il pH dipende solo dal rapporto tra le due concentrazioni (oltre che dal pk_a, ovviamente) ed è indipendente dal fattore diluizione che si ha come conseguenza dell'aggiunta di soluzione titolante.

Il numero di moli di acido H_2A residue (n_{H2Ares}) non ancora salificato è

$$N_{H2Ares} = n_A - n_B = C_AV_A - C_BV_B$$

mentre il numero di moli di anione HA^- che si è formato è ovviamente uguale al numero di moli di base forte introdotte in soluzione

$$n_{HA^-} = n_B = C_BV_B$$

Dunque il calcolo del pH nella regione tampone si esegue utilizzando la seguente relazione

$$pH = pk_{a1} - \log_{10} \frac{[H_2A]}{\left[HA^-\right]} = pk_{a1} - \log_{10} \frac{C_AV_A - C_BV_B}{C_BV_B}$$

All'interno della regione tampone si trova il **primo punto di semiequivalenza**, in cui sono stati aggiunti alla soluzione un numero di equivalenti di base forte pari ad un quarto di quelli necessari per salificare completamente l'acido diprotico. In questo modo in soluzione è presente una quantità di acido indissociato H_2A pari alla quantità del suo anione HA^-. Il loro rapporto vale 1 e dunque

$$pH = pk_{a1} - \log_{10} \frac{[H_2A]}{\left[HA^-\right]} = pk_{a1} - \log_{10} 1 = pk_{a1}$$

Al primo punto di semiequivalenza la soluzione presenta un pH pari al pk_{a1} dell'acido debole. La curva di titolazione presenta un flesso in corrispondenza del primo punto di semiequivalenza (la pendenza da negativa diventa positiva)

La regione tampone ha un'ampiezza di circa due punti di pH intorno al pk_{a1} ($pk_{a1} \pm 1$) e quindi si presenta quando il numero di moli di titolante aggiunto è compreso tra un 1/10 e 9/10 delle moli iniziali dell'acido H_2A

$$0,1\ n_A \le n_B \le 0,9\ n_A$$

Regione 3 – Primo punto di equivalenza - solo HA^- ($V_B = ½\ V_{eq}$)

Al punto di equivalenza, siamo in presenza di un altro flesso (la pendenza da positiva ritorna negativa) e tutto l'acido H_2A è stato trasformato nell'anione HA^-. Abbiamo infatti introdotto metà del volume equivalente e quindi un numero di equivalenti di base pari alla metà de numero di equivalenti di acido.

$$n_B = ½\ n_A$$

$$(N_B \times V_B) = ½\ (N_A \times V_A)$$

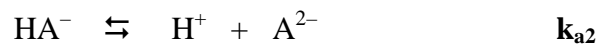
In soluzione è presente un anfolita HA^- di concentrazione

$$C_{HA^-} = \left[HA^-\right]_{1°PE} = \frac{n_{iniz}}{V_{tot}} = \frac{C_A V_A}{V_A + \frac{1}{2}V_{eq}}$$

L'anione HA- in soluzione può infatti dare sia un idrolisi basica

$$HA^- + H_2O \leftrightarrows H_2A + OH^- \qquad \mathbf{k_h = k_w/k_{a1}}$$

Sia una reazione di dissociazione acida

$$HA^- \leftrightarrows H^+ + A^{2-} \qquad \mathbf{k_{a2}}$$

Il calcolo della concentrazione degli ioni H^+ per una soluzione di un anfolita si esegue con la seguente relazione

$$\left[H^+\right] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_{a2}C + k_{a1}k_w}{k_{a1} + C}}$$

tuttavia, se sono verificate le seguenti condizioni,

$$C >> k_{a1} \qquad \text{e} \qquad k_{a1}k_{a2} >> \frac{k_{a1}}{C}k_w$$

è possibile utilizzare la seguente formula approssimata

$$\left[H^+\right] = \sqrt{k_{a1}k_{a2}}$$

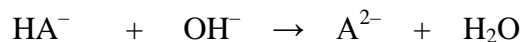
Regione 4 – Seconda regione tampone miscela HA^-/A^{2-} (½$V_{eq} < V_B < V_{eq}$)

Il Titolante è ancora in difetto. Ci troviamo tra il primo ed il secondo punto di equivalenza.

$$½\ n_A < n_B < n_A$$

$$½\ (N_A \times V_A) < (N_B \times V_B) < (N_A \times V_A)$$

La base forte comincia a trasformare l'anione HA^- in A^{2-}.

$$HA^- \quad + \quad OH^- \quad \rightarrow \quad A^{2-} \quad + \quad H_2O$$

Siamo dunque in presenza di una soluzione tampone HA^-/A^{2-} . Il calcolo del pH si esegue con la relazione di Henderson-Hasselbach

$$\left[H^+\right] = k_{a2} \cdot \frac{[Acido]}{[Base]} = k_{a2} \cdot \frac{\left[HA^-\right]}{\left[A^{2-}\right]}$$

$$pH = pk_{2a} - \log_{10} \frac{\left[HA^-\right]}{\left[A^{2-}\right]}$$

Come abbiamo già visto per la titolazione di un acido debole monoprotico, anche in questo caso il pH dipende solo dal rapporto tra le due concentrazioni (oltre che dal pk_a, ovviamente) ed è indipendente dal fattore diluizione che si ha come conseguenza dell'aggiunta di soluzione titolante. In altre parole l rapporto $[HA^-]/[A^{2-}]$ si riduce ad un rapporto tra numero di moli essendo il volume il medesimo sia per HA^- che per A^{2-}.
Il numero di moli di HA^- iniziali (n_{HAiniz}) coincide ovviamente con il numero di moli di titolante introdotto al primo punto di equivalenza ($V_B = ½V_{eq}$)

$$n_{HAiniz} = n_{B1eq} = C_B \times ½V_{eq}$$

Il numero di moli di titolante che reagiscono con HA^- per dare A^{2-} sarà pari al numero di moli introdotte ($n_B = C_B \times V_B$) meno le moli di titolante che hanno già reagito con H_2A ($n_{B1eq} = C_B \times ½V_{eq}$) e dunque

$$n_{A2-} = n_B - n_{B1eq} = (C_B \times V_B) – (C_B \times ½V_{eq}) = \mathbf{C_B\ (V_B – ½V_{eq})}$$

Il numero di moli di HA^- residue (n_{HAres}) sarà pari al numero di moli iniziali di HA^- meno il numero di moli di titolante che reagiscono con HA^-

$$N_{H2Ares} = v\ n_{HAiniz} – n_{A2-} = (C_B \times ½V_{eq}) – [(C_B \times V_B) – (C_B \times ½V_{eq})]$$

$$N_{H2Ares} = 2(C_B \times ½V_{eq}) - (C_B \times V_B) = (C_B \times V_{eq}) - (C_B \times V_B) = \mathbf{C_B\ (V_{eq} – V_B)}$$

Dunque il calcolo del pH nella seconda regione tampone si esegue utilizzando la seguente relazione

$$pH = pk_{a2} - \log_{10} \frac{\left[HA^-\right]}{\left[A^{2-}\right]} = pk_{a2} - \log_{10} \frac{C_B\left(V_{eq} - V_B\right)}{C_B\left(V_B - \frac{1}{2}V_{eq}\right)} = pk_{a2} - \log_{10} \frac{\left(V_{eq} - V_B\right)}{\left(V_B - \frac{1}{2}V_{eq}\right)}$$

Se stiamo titolando una base debole diprotica, avente costante di dissociazione basica k_b, con un acido forte la relazione è analoga con la differenza che

- k_a sarà la costante dell'acido coniugato della base debole è varrà k_w/k_b
- le moli di base debole non ancora titolate varranno $C_A(V_{eq} - V_A)$ e si troveranno a denominatore del rapporto
- le moli dell'acido coniugato che si formano dalla titolazione varranno $C_A(V_A – ½V_{eq})$ e si troveranno a numeratore del rapporto

$$pH = pk_a - \log_{10}\frac{[Acido]}{[Base]} = pk_a - \log_{10}\frac{\left(V_A - \frac{1}{2}V_{eq}\right)}{\left(V_{eq} - V_A\right)}$$

All'interno della regione tampone si trova il **secondo punto di semiequivalenza (V_B = ¾V_{eq})**, in cui sono stati aggiunti alla soluzione un numero di equivalenti di base forte pari a tre quarti di quelli necessari per salificare completamente l'acido diprotico H_2A e sufficienti quindi per trasformare metà del numero di moli di HA^- in altrettante moli di A^{2-}. In questo modo in soluzione è presente una quantità di HA^- pari alla quantità del suo anione A^{2-} Il loro rapporto vale 1 e dunque

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\frac{[H_2A]}{[HA^-]} = pk_{a2} - \log_{10}\frac{\left(V_{eq} - \frac{3}{4}V_{eq}\right)}{\left(\frac{3}{4}V_{eq} - \frac{1}{2}V_{eq}\right)} = pk_{a2} - \log_{10}1 = pk_{a2}$$

Al secondo punto di semiequivalenza la soluzione presenta un pH pari al pk_{a2} dell'acido debole. La curva di titolazione presenta un altro flesso in corrispondenza del secondo punto di semiequivalenza (la pendenza da negativa ridiventa positiva)

La regione tampone ha sempre un'ampiezza di circa due punti di pH intorno al pk_{a2} ($pk_{a2} \pm 1$).

Regione 5 – Secondo punto di equivalenza - solo A^{2-} ($V_B = V_{eq}$)

Al secondo punto di equivalenza, siamo in presenza di un altro flesso (la pendenza da positiva ritorna negativa) e tutto HA^- è stato trasformato nell'anione A^{2-}. In soluzione è presente il sale di un acido debole che dà quindi idrolisi basica. La sua concentrazione è pari al numero di moli iniziali dell'acido H_2A ($n_A = C_AV_A$) diviso il volume totale della soluzione ($V_{tot} = V_A + V_B = V_A + V_{eq}$)

$$C_{A^{2-}} = \left[A^{2-}\right]_{2°PE} = \frac{C_AV_A}{V_A + V_{eq}}$$

Il calcolo del pH per il punto di equivalenza utilizza le relazioni semplificate per l'idrolisi basica (o per una base debole). Dopo aver calcolato la costante di idrolisi

$$k_h = \frac{k_w}{k_a}$$

- Se il rapporto $C_{sale}/k_h \geq 10^2$ si usa la formula approssimata che trascura gli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{k_h \cdot C_{sale}} = \sqrt{\frac{k_w}{k_a}\left[A^{2-}\right]_{2°PE}}$$

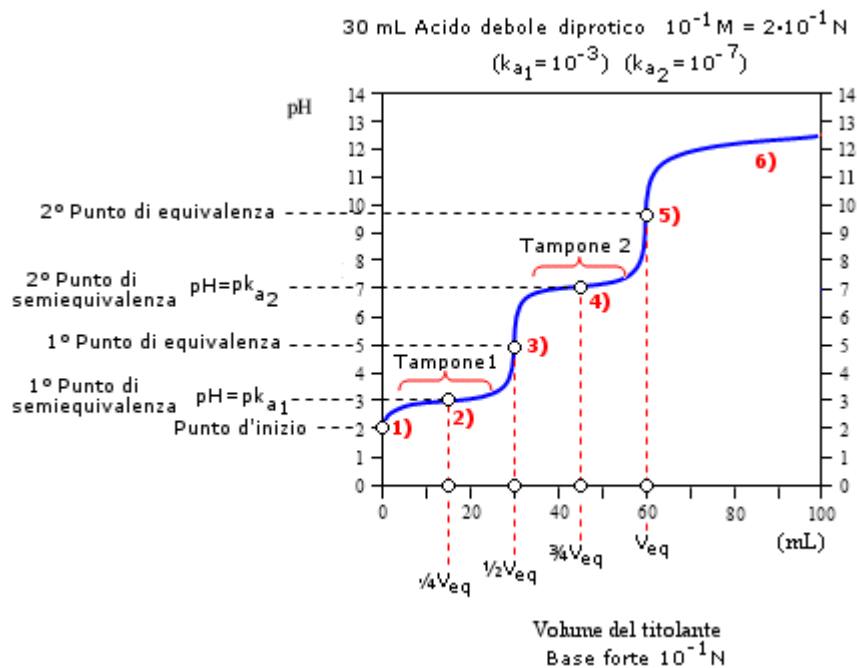
- Se il rapporto $C_A/k_a < 10^2$ si usa la formula approssimata che tiene conto degli ioni H^+ provenienti dall'acqua

$$\left[OH^-\right] = \frac{\sqrt{k_h^{\ 2} + 4\left(k_hC_{sale} + k_w\right)} - k_h}{2}$$

Regione 6 – Dopo il secondo punto di equivalenza - ($V_B > V_{eq}$)

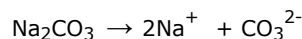
Dopo il secondo punto equivalente il pH è determinato dall'eccesso di base forte e la curva risulta identica a quella di una titolazione acido-forte-base-forte

Calcoleremo dunque il numero di equivalenti della base in eccesso (l'acido è stato completamente salificato) e li divideremo per il volume totale della soluzione (V_A + V_B), ottenendo in tal modo la concentrazione della base forte in eccesso. Essendo la base forte (e quindi completamente dissociata), tale concentrazione corrisponderà alla concentrazione degli ioni OH^- in soluzione.

$$[OH^-] = [Base]_{eccesso} = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B} = \frac{N_B V_B - N_A V_A}{V_A + V_B}$$

Esempio 1

Costruiamo la curva di titolazione di 40 mL di una soluzione 4 10^{-2} M (= 8 10^{-2} N) di carbonato di sodio Na_2CO_3 usando come titolante una soluzione 0,2 M (= 0,2 N) di HCl. Per l'acido carbonico k_{a1} = 4,1 10^{-7} (pk_{a1} = 6,4) k_{a2} = 5,6 10^{-11} (pk_{a2} = 10,2). Eseguiamo calcoli di pH per ogni aggiunta di 2 mL di soluzione titolante.

Il bicarbonato di sodio è un sale formato da una base forte (NaOH) e da un acido debole (H_2CO_3) e dunque dà idrolisi basica. In soluzione acquosa il carbonato di sodio è completamente dissociato

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

e l'anione carbonato si comporta quindi come una base debole diprotica dando due successive reazioni di idrolisi basica

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + OH^- \qquad k_{h1} = \frac{k_w}{k_{a2}} = \frac{10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-11}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^- \qquad k_{h2} = \frac{k_w}{k_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4{,}1 \cdot 10^{-7}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$$

La curva di titolazione sarà dunque simmetrica rispetto a quella di un acido debole diprotico titolato con una base forte

1) calcoliamo il volume equivalente

$$V_{eq} = V_A = \frac{N_B V_B}{N_A} = \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 40mL}{0{,}2} = 16mL$$

dunque

V_{eq} = 16 mL (2° punto di equivalenza)
¾V_{eq} = 12 mL (2° punto di semiequivalenza)
½V_{eq} = 8 mL (1° punto di equivalenza)
¼V_{eq} = 4 mL (1° punto di semiequivalenza)

2) calcoliamo il pH di inizio prima dell'aggiunta di titolante (V_A = 0). Le due costanti di idrolisi basica sono sufficientemente differenziate (quattro ordini di grandezza) da poter trattare i due equilibri separatamente. Possiamo usare la relazione semplificata ($C/k > 10^2$) per il calcolo del pH per una base debole monoprotica (idrolisi basica)

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{k_w}{k_{a2}} \cdot C_B} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 2{,}7 \cdot 10^{-3} mol/L$$

pOH = - $\log_{10}$ (2,7 10^{-3}) = 2,6

pH = 14 – 2,6 = **11,4**

3) calcoliamo il pH per 3 punti nella prima regione tampone (V_A = 2 mL; 4 mL; 6 mL) a al primo punto di equivalenza (V_A = 8 mL)

Nella prima regione tampone coesistono le specie CO_3^{2-}/HCO_3^-

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\frac{\left[HCO_3^-\right]}{\left[CO_3^{2-}\right]} = pk_{a2} - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right)$$

- Per 2 mL di titolante

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 10{,}2 - \log_{10}\left(\frac{0{,}2 \cdot 2}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 40 - 0{,}2 \cdot 2}\right) = 10{,}2 + 0{,}5 = 10{,}7$$

- Per 4 mL di titolante siamo al primo punto di semiequivalenza e quindi

$$pH = pk_{a2} = 10{,}2$$

- Per 6 mL di titolante siamo ancora nella prima regione tampone

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\left(\frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A}\right) = 10{,}2 - \log_{10}\left(\frac{0{,}2 \cdot 6}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 40 - 0{,}2 \cdot 6}\right) = 10{,}2 - 0{,}5 = 9{,}7$$

- Per 8 mL di titolante siamo al primo punto di equivalenza. In soluzione è presente solo l'anione anfolita HCO_3^-**.**

$$\left[H^+\right] = \sqrt{k_{a1}k_{a2}} = \sqrt{\left(4{,}1 \cdot 10^{-7}\right) \cdot \left(5{,}6 \cdot 10^{-11}\right)} = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$$

pH = - $\log_{10}$ (4,3 10^{-9}) = **8,4**

4) calcoliamo il pH per 3 punti nella seconda regione tampone (V_A = 10 mL; 12 mL; 14 mL) a al secondo punto di equivalenza (V_A = 16 mL)

Nella seconda regione tampone coesistono le specie HCO_3^- / H_2CO_3

$$pH = pk_{a1} - \log_{10}\frac{\left[H_2CO_3\right]}{\left[HCO_3^-\right]} = pk_{a1} - \log_{10}\frac{\left(V_B - \frac{1}{2}V_{eq}\right)}{\left(V_{eq} - V_B\right)}$$

- Per 10 mL di titolante

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\frac{\left(V_B - \frac{1}{2}V_{eq}\right)}{\left(V_{eq} - V_B\right)} = 6{,}4 - \log_{10}\left(\frac{10-8}{16-10}\right) = 6{,}4 + 0{,}5 = 6{,}9$$

- Per 12 mL di titolante siamo al secondo punto di semiequivalenza e quindi

$$pH = pk_{a1} = 6{,}4$$

- Per 14 mL di titolante siamo ancora nella prima regione tampone

$$pH = pk_{a2} - \log_{10}\frac{\left(V_B - \frac{1}{2}V_{eq}\right)}{\left(V_{eq} - V_B\right)} = 6{,}4 - \log_{10}\left(\frac{14-8}{16-14}\right) = 6{,}4 - 0{,}5 = 5{,}9$$

- Per 16 mL di titolante siamo al secondo punto di equivalenza. In soluzione è presente solo l'acido debole H_2CO_3**.** La sua concentrazione è pari al numero di moli iniziali della base CO_3^{2-} ($n_B = C_BV_B$) diviso il volume totale della soluzione ($V_{tot} = V_B + V_A = V_B + V_{eq}$)

$$C_{H_2CO_3} = \left[H_2CO_3\right]_{2°PE} = \frac{C_BV_B}{V_B + V_{eq}} = \frac{4\cdot 10^{-2}\cdot 40}{40+16} = 2{,}86\cdot 10^{-2}$$

e la concentrazione degli ioni H^+

$$\left[H^+\right] = \sqrt{k_{a1}C} = \sqrt{\left(4{,}1\cdot 10^{-7}\right)\cdot\left(2{,}86\cdot 10^{-2}\right)} = 1{,}1\cdot 10^{-4}$$

pH = - $\log_{10}$ (1,1 10^{-4}) = **4,0**

5) calcoliamo il pH per 3 punti nella regione oltre il secondo punto di equivalenza, nella zona governata dall'acido forte (titolante) (V_A = 18 mL; 20 mL; 40 mL)

$$\left[H^+\right] = \left[Acido\right]_{eccesso} = \frac{n_A - n_B}{V_B + V_A} = \frac{N_AV_A - N_BV_B}{V_B + V_A}$$

- Per 18 mL di titolante

$$\left[H^+\right] = \left[Acido\right]_{eccesso} = \frac{N_AV_A - N_BV_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}2\cdot 18 - 8\cdot 10^{-2}\cdot 40}{40+18} = 6{,}9\cdot 10^{-3}$$

pH = - $\log_{10}$ (6,9 10^{-3}) = **2,2**

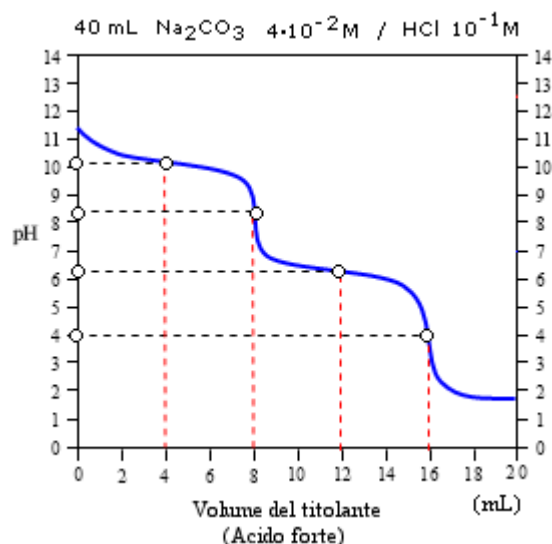
- Per 20 mL di titolante

$$\left[H^+\right] = \left[Acido\right]_{eccesso} = \frac{N_AV_A - N_BV_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}2\cdot 20 - 8\cdot 10^{-2}\cdot 40}{40+20} = 1{,}3\cdot 10^{-2}$$

pH = - $\log_{10}$ (1,3 10^{-2}) = **1,9**

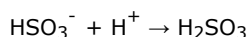
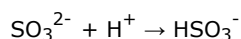
- Per 40 mL di titolante

$$\left[H^+\right] = \left[Acido\right]_{eccesso} = \frac{N_AV_A - N_BV_B}{V_B + V_A} = \frac{0{,}2\cdot 40 - 8\cdot 10^{-2}\cdot 40}{40+40} = 6{,}0\cdot 10^{-2}$$

pH = - $\log_{10}$ (6,0 10^{-2}) = **1,2**

Esempio 2
300 mL di una soluzione di solfito di potassio K_2SO_3 vengono titolati usando una soluzione 4 10^{-2} M di HCl. Dopo l'aggiunta di 100 mL di titolante il pH della soluzione è 7,1. Dopo l'aggiunta di 180 mL di titolante ci troviamo al primo punto di equivalenza ed il pH è 4,5. Calcoliamo il pH al punto d'inizio e al secondo punto equivalente.

L'anione solfito SO_3^{2-} è la base coniugata dell'acido solforoso H_2SO_3 e reagisce quindi con l'acido cloridrico (un acido forte) in maniera quantitativa secondo i due seguenti equilibri

$$SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^-$$

$$HSO_3^- + H^+ \rightarrow H_2SO_3$$

Si tratta dunque di una titolazione di una base debole diprotica (SO_3^{2-}) con un acido forte (HCl).

1) Calcoliamo la concentrazione iniziale dell'anione solfito SO_3^{2-}**.**

Al 1° punto di equivalenza sono state aggiunte

$$n = M_A V_A = 4\ 10^{-2}\ \text{x}\ 0,18\ L = 7,2\ 10^{-3}\ \text{moli di HCl}$$

che hanno reagito completamente con altrettante moli di SO_3^{2-}**.** La concentrazione iniziale di SO_3^{2-} sarà dunque

$$C_B = \left[SO_3^{2-}\right]_{iniz} = \frac{n_{iniz}}{V} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3} mol}{0,3L} = 2,4 \cdot 10^{-2} mol/L$$

2) Calcoliamo il pk_{a2} dell'acido solforoso
Dopo l'aggiunta di 100 mL di titolante (pH = 7,1) sono state introdotte

$$n = M_A V_A = 4\ 10^{-2}\ \text{x}\ 0,1\ L = 4\ 10^{-3}\ \text{moli di HCl}$$

che hanno reagito con SO_3^{2-} per dare altrettante moli di HSO_3^-**.** Nella soluzione saranno pertanto presenti

4 10^{-3} moli di HSO_3^-
e
7,2 10^{-3} - 4 10^{-3} = 3,2 10^{-3} moli di SO_3^{2}

siamo dunque nella prima zona tampone, dove coesistono i due anioni SO_3^{2-} HSO_3^-. Il pH vale

$$pH = pk_{a2} - \log\frac{\left[HSO_3^-\right]}{\left[SO_3^{2-}\right]}$$

Ricordando che il rapporto tra le concentrazioni si riduce ad un rapporto tra il numero di moli (il volume è infatti il medesimo per le due concentrazioni e si semplifica)

$$pH = pk_{a2} - \log\frac{4 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = pk_{a2} - 0,1 = 7,1$$

da cui

$$pk_{a2} = pH + 0{,}1 = 7{,}1 + 0{,}1 = 7{,}2$$

3) Calcoliamo il pk_{a1} dell'acido solforoso
Al 1° punto di equivalenza (pH = 4,5) tutto l'anione SO_3^{2-} è stato trasformato in HSO_3^-, un elettrolita anfotero (anfolita). La concentrazione degli ioni H^+ è pari a

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1}k_{a2}} =$$

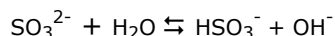
ed eseguendo il logaritmo negativo di entrambi i membri

$$pH = ½ (pk_{a1} + pk_{a2})$$

da cui

$$pk_{a1} = 2pH - pk_{a2} = (2 \times 4{,}5) - 7{,}2 = 9 - 7{,}2 = 1{,}8$$

4) Calcoliamo il pH al punto di inizio.
Inizialmente è presente solo l'anione SO_3^{2-}, con una concentrazione 2,4 10^{-2} M, che dà un'idrolisi acida

$$SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_3^- + OH^-$$

La costante di idrolisi vale

$$k_{h1} = k_w/k_{a2}$$

ed eseguendo il logaritmo negativo di entrambi i membri

$$pk_{h1} = pk_w - pk_{a2} = 14 - 7{,}2 = 6{,}8$$

Per calcolare la concentrazioni degli ioni OH- usiamo la relazione semplificata per un'idrolisi basica

$$[H^+] = \sqrt{k_{h1} \cdot C}$$

ed eseguendo il logaritmo negativo di entrambi i membri

$$pH = ½ (pk_{h1} - \log C) = ½ (6{,}8 - \log 2{,}4\ 10^{-2}) = = ½ (6{,}8 + 1{,}6) = 4{,}2$$

5) Calcoliamo il pH al secondo punto di equivalenza.
Se al primo punto di equivalenza sono stati introdotti 180 mL di titolante, per raggiungere il secondo punto di equivalenza ne dovranno essere aggiunti altrettanti e quindi, complessivamente, 180 + 180 = 360 mL. Se aggiungiamo il volume iniziale della soluzione (300 mL) il volume complessivo è di 660 mL.
Le 7,2 10^{-3} moli di SO_3^{2-} inizialmente presenti sono state completamente trasformate in altrettante moli di H_2SO_3, la cui concentrazione sarà

$$[H_2SO_3] = \frac{n}{V} = \frac{7{,}2 \cdot 10^{-3}}{0{,}66} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

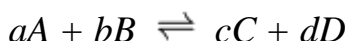
Calcoliamo dunque il pH di una soluzione 1,1 10^{-2} M di H_2SO_3, un acido debole con pk_a = 1,8 ($k_a = 10^{-1,8} = 1{,}6\ 10^{-2}$), trascurando l'equilibrio di seconda dissociazione.
La formula semplificata non è utilizzabile poiché $C/k < 10^2$. Utilizziamo la relazione

$$[H^+] = \frac{\sqrt{k_a^2 + 4(k_a C + k_w)} - k_a}{2} = \frac{\sqrt{(1.6 \cdot 10^{-2})^2 + 4(1.6 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-2} + 10^{-14})} - 1.6 \cdot 10^{-2}}{2} = 7.5 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log (7.5\ 10^{-3}) = 2.1$$

16.13 Forza ionica e attività

G.Lewis introdusse il concetto di **attività** nel 1907 per descrivere quelle concentrazioni attive, o efficaci, che compaiono nelle relazioni di equilibrio al posto delle concentrazioni vere e proprie.
Abbiamo visto che la legge di Guldberg-Waage descrive un generico equilibrio del tipo

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

attraverso la seguente relazione di equilibrio

$$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

dove k_c è detta **costante di equilibrio stechiometrica** (o **analitica**), essendo il suo valore correlato alle concentrazioni di equilibrio.
Si osserva tuttavia che tale relazione è valida solo per basse concentrazioni, inferiori a 10^{-3} M. Per concentrazioni più elevate è necessario tener conto del fatto che le specie chimiche "manifestano" la loro presenza in misura diversa rispetto alla loro concentrazione effettiva e la costante di equilibrio deve essere calcolata rispetto a questa "attività" reale delle specie chimiche.
Il concetto di attività viene dunque inteso come la concentrazione con la quale le specie chimiche prendono effettivamente parte ad un processo.
L'**attività a** della specie x è correlabile alla sua concentrazione reale C tramite la relazione

$$a_x = \gamma_x C_x$$

o

$$\{x\} = \gamma_x [x]$$

(le parentesi quadre denotano le concentrazioni, mentre le graffe denotano le attività) dove **γ** (o **f**) è detto **coefficiente di attività** e la concentrazione reale C è espressa come molalità (anche se spesso, soprattutto per soluzioni diluite, viene approssimata tramite la molarità).

Il coefficiente di attività γ può assumere tutti i valori compresi tra zero ed uno. Per concentrazioni inferiori a 10^{-3} M esso tende a 1. Per concentrazioni superiori a 10^{-3} M tende a zero quanto più la soluzione è concentrata. Esso può dunque essere considerato una misura della **non idealità** del sistema in esame.
Le relazioni di equilibrio devono essere espresse rispetto all'attività delle specie chimiche e la relativa costante è detta **costante di equilibrio termodinamica** k_T (o **costante di attività**)

$$k_T = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}$$

La costante termodinamica può essere messa in relazione alla costante analitica k_c attraverso i coefficienti di attività γ

$$k_T = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} = \frac{(\gamma_C [C])^c \cdot (\gamma_D [D])^d}{(\gamma_A [A])^a \cdot (\gamma_B [B])^b} = \frac{(\gamma_C)^c \cdot (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a \cdot (\gamma_B)^b} \cdot \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = k_\gamma \cdot k_c$$

$$k_T = k_\gamma \cdot k_c$$

dove si osserva che, essendo k_T costante, k_γ e k_c risultano inversamente proporzionali.
Inoltre, per soluzioni molto diluite k_γ tende ad uno e dunque $k_T = k_c$ e sarà quindi possibile usare le concentrazioni al posto delle attività senza commettere gravi errori.

Nelle soluzioni acquose in cui sono presenti elettroliti le attività differiscono dalle rispettive concentrazioni soprattutto a causa delle interazioni elettriche tra gli ioni presenti in soluzione e tra gli ioni ed il solvente.

Essendo gli ioni specie chimiche elettricamente cariche, in soluzione si verificano interazioni elettrostatiche e accade quindi che una certa quantità di ioni resti schermata elettricamente dal solvente e non possa prendere parte al processo chimico in oggetto.

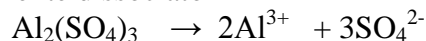
Le deviazioni dalla idealità che sono state riscontrate dopo varie prove sperimentali hanno permesso di dimostrare che l'**effetto di schermatura** che si osserva è in funzione della **carica** e della

concentrazione delle varie specie ioniche presenti in soluzione, in quanto le specie neutre inducono variazioni minime.

Quando una soluzione è diluita (concentrazione < 10^{-3} M) gli ioni si trovano in pratica tutti allo stato completamente solvatato e ad una distanza tale che le interazioni elettrostatiche risultano trascurabili. Aumentando la concentrazione aumenta sia il numero di ioni sia il numero di cariche elettrostatiche e di conseguenza le interazioni sono più forti.
Tali interazioni portano ad un comportamento non ideale della soluzione, per cui la concentrazione attiva o efficace (attività) risulta diversa rispetto alla concentrazione reale.
Per stimare gli effetti delle cariche elettriche presenti in soluzione è stato introdotto il concetto di **forza ionica I** (o μ). La forza ionica è definita come

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2$$

dove m_i è la concentrazione molale (approssimata con la molarità, per soluzioni diluite) e z_i il valore assoluto della carica dello ione i-esimo. Confermando quanto ottenuto dai dati sperimentali si osserva che gli effetti della forza ionica sono indipendenti dal tipo di elettrolita in soluzione, ma dipendono solo dalla sua carica e dalla sua concentrazione.
Calcoliamo ad esempio la forza ionica di una soluzione 0,1 molale di $Al_2(SO_4)_3$. Poiché un sale è un elettrolita forte esso sarà completamente dissociato

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

E le concentrazioni degli ioni in soluzione saranno
$[Al^{3+}] = 0,2$ m
$[SO_4^{2-}] = 0,3$ m

$$I = 0.5([Al^{3+}] \times (z_{Al})^2 + [SO_4^{2-}] \times (z_{SO4})^2) = 0,5(0,2 \times 3^2 + 0,3 \times 2^2) = 1,5 \text{ m}$$

Il calcolo della forza ionica per un elettrolita forte può essere notevolmente semplificato notando che essa risulta sempre essere un multiplo intero della concentrazione iniziale in funzione della stechiometria dell'elettrolita stesso.

Elettrolita	ioni		concentrazione	forza ionica
AB	A^+	B^-	m	1m
AB	A^{2+}	B^{2-}	m	4m
AB	A^{3+}	B^{3-}	m	9m
A_2B	A^+	B^{2-}	m	3m
A_3B	A^+	B^{3-}	m	6m
A_4B	A^+	B^{4-}	m	10m
A_2B	A^{2-}	B^{4-}	m	12m
A_2B_3	A^{3+}	B^{2-}	m	15m

Ad esempio, la forza ionica di una soluzione 0,3 m di $BeSO_4 \rightarrow Be^{2+} + SO_4^{2-}$ è pari a 0,3 x 4 = 1,2 m

La forza ionica viene utilizzata per stimare il valore del coefficiente γ di attività di una specie chimica in soluzione.
Tra le relazioni più usate per tale stima vi è **l'equazione di Debye-Hückel**. Per un elettrolita binario essa vale

$$-\log\gamma_{\pm} = \frac{A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}}$$

dove:
$\gamma_{\pm}$ = coefficiente di attività medio dell'elettrolita binario
z_{+} e z_{-} = carica, in valore assoluto, rispettivamente del catione e dell'anione
d = valore medio del diametro, espresso in Ångstrom, degli ioni solvatati dall'acqua
I = forza ionica della soluzione
A e B = costanti empiriche funzioni della temperatura e del solvente,
con $A = 1.824928x10^{6}\ \rho^{1/2}(\in T)^{-3/2}$ e $B = 50.3\ (\in T)^{-1/2}$

Dove ∈ è la costante dielettrica dell'acqua e ρ la densità (comunemente pari ad 1). Ma per semplicità i coefficienti A e B vengono spesso stimato attraverso polinomiali quadratiche che interpolano i dati reali del tipo

$$A = 0.4908 + 6.2627x10^{-4}\ t + 4.7031x10^{-6}\ t^{2}$$
$$B = 0.3246 + 1.4883x10^{-4}\ t + 2.4284x10^{-7}\ t^{2}$$

Con t temperatura in Celsius

A 25 °C per l'acqua tali coefficienti valgono A = 0,509 e B = 0,328.

Per il prodotto d·B sono stati proposti valori compresi tra 1 e 1.6, ma comunemente viene accettato il valore 1.5 per tutte le temperature e per qualsiasi tipo di soluzione.

Per uno ione di carica z l'equazione di Debye-Hückel vale

$$-\log\gamma = \frac{A \cdot z^{2} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}}$$

Come andamento generale i coefficienti di attività γ decrescono all'aumentare della forza ionica I fino ad un minimo nella regione tra I = 0.3 e I = 0.7. In corrispondenza di valori superiori di forza ionica i coefficienti di attività tornano a crescere e l'equazione di Debye-Hückel non è in grado di prevederne l'andamento. In definitiva, l'equazione di Debye-Hückel fornisce risultati accettabili per valori di forza ionica inferiori a 0,1.
Per concentrazioni superiori si usa in genere **l'equazione di Davies**, una estensione empirica dell'equazione di Debye-Hückel Per un elettrolita binario l'equazione di Davies vale

$$-\log\gamma_{\pm} = A \cdot z_{+} z_{-} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

mentre, per uno ione di carica z vale

$$-\log\gamma = A \cdot z^{2} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

Al coefficiente C vengono assegnati valori compresi nell'intervallo -0,1/-0,5 (i valori più utilizzati sono C = -0,2 e C = -0,3).
Si noti come il termine C·I si annulli per I che va a zero, per cui l'equazione di Davies si riduce all'equazione di Debye–Hückel per bassi valori di forza ionica.

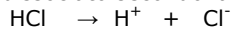
Per un elettrolita indissociato si ha

$$-\log\gamma = C \cdot I$$

ma spesso agli elettroliti indissociati si assegna **γ = 1**

Esempio 1 (effetto della forza ionica sul pH di un acido forte)

Calcoliamo il pH di una soluzione 0,1 M di HCl.
L'acido cloridrico è un acido forte, completamente dissociato secondo la reazione

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

le concentrazioni degli ioni in soluzione saranno dunque
$[H^+]$ = 0,1 M
$[Cl^-]$ = 0,1 M
Se utilizzassimo la concentrazione degli ioni H^+ per calcolare il pH otterremo un valore pari a pH = -log$[H^+]$ = -log 0.1 = 1. Ma in realtà il pH è uguale al logaritmo decimale negativo dell'attività degli ioni idrogeno.

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Calcoliamo allora

- la forza ionica della soluzione

$$I = 0.5([H^+]\cdot(z_H)^2 + [Cl^-]\cdot(z_{Cl})^2) = 0,5(0,1\cdot 1^2 + 0,1\cdot 1^2) = 0,1 \text{ M}$$

- il coefficiente di attività dello ione idrogeno

$$-\log\gamma_{H^+} = A\cdot z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C\cdot I\right) = 0,509\cdot z^2\left(\frac{\sqrt{0,1}}{1+\sqrt{0,1}} - 0,3\cdot 0,1\right) = 0,10702$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0,10702} = 0,78159$$

- l'attività dello ione idrogeno

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}\cdot\left[H^+\right] = 0,78159\cdot 0,1 = 7,8159\cdot 10^{-2}$$

- ed infine il pH

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log 7,8159\cdot 10^{-2} = 1,107$$

Osserviamo come la soluzione risulti meno acida di quanto ci si aspetterebbe effettuando il calcolo del pH usando le concentrazioni. L'elevata forza ionica della soluzione riduce infatti l'attività delle specie chimiche in soluzione. Osserviamo ora come in una soluzione diluita di HCl gli effetti della forza ionica sul pH possano considerarsi trascurabili.

Calcoliamo ad esempio il pH di una soluzione 10^{-4} M di HCl. Le concentrazioni degli ioni in soluzione saranno dunque
[H+] = 10^{-4} M
[Cl-] = 10^{-4} M
se utilizzassimo la concentrazione degli ioni H^+ per calcolare il pH otterremo un valore pari a pH = -log$[H^+]$ = -log 10^{-4} = 4.

Ma poichè il pH è uguale al logaritmo decimale negativo dell'attività degli ioni H^+, calcoliamo allora

- la forza ionica della soluzione

$$I = 0.5([H^+]\cdot(z_H)^2 + [Cl^-]\cdot(z_{Cl})^2) = 0,5(10^{-4}\cdot 1^2 + 10^{-4}\cdot 1^2) = 10^{-4}\text{M}$$

- il coefficiente di attività dello ione idrogeno

$$-\log\gamma_{H^+} = A\cdot z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C\cdot I\right) = 0,509\cdot z^2\left(\frac{\sqrt{10^{-4}}}{1+\sqrt{10^{-4}}} - 0,3\cdot 10^{-4}\right) = 0,00502$$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0,00502} = 0,98850$$

- l'attività dello ione idrogeno

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}\cdot\left[H^+\right] = 0,98850\cdot 10^{-4} = 9,8850\cdot 10^{-5}$$

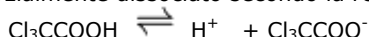
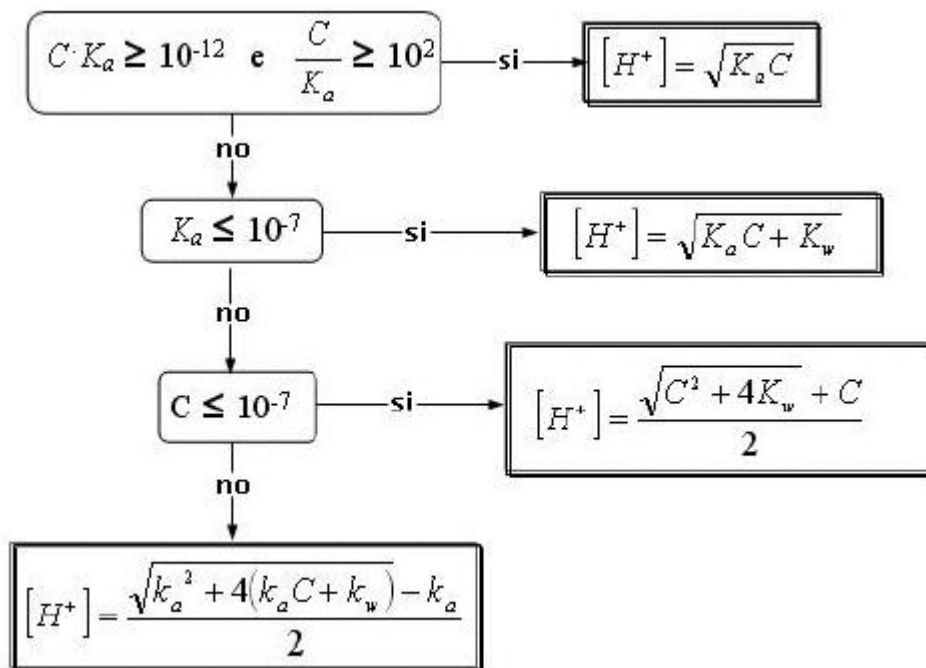
- ed infine il pH

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log 9,8850\cdot 10^{-5} = 4,005$$

Come si può osservare in questo caso, con una soluzione diluita (M = 10^{-4}), la forza ionica è bassa, il coefficiente di attività molto vicino all'unità ed il calcolo del pH può esser eseguito utilizzando le concentrazioni al posto delle attività ottenendo valori accettabili.

Esempio 2 (effetto della forza ionica sul pH di un acido debole)

Calcoliamo il pH di una soluzione C=10^{-1} M di acido tricloroacetico Cl_3CCOOH k_a=0.1995 (pk_a=0.7)
L'acido tricloroacetico è un acido debole, parzialmente dissociato secondo la reazione

$$Cl_3CCOOH \rightleftharpoons H^+ + Cl_3CCOO^-$$

Calcoliamo il pH senza tener conto della forza ionica o meglio, ponendo γ = 1 e considerando quindi le concentrazioni uguali alle attività. Per calcolare la concentrazione degli ioni H^+ scegliamo la formula risolutiva semplificata usando il seguente diagramma (già definito in precedenza)

usiamo dunque l'ultima formula risolutiva

$$[H^+] = \frac{\sqrt{k_a^2 + 4(k_a C + k_w)} - k_a}{2} = \frac{\sqrt{0,1995^2 + 4(0,1995 \cdot 0,1 + 10^{-14})} - 0,1995}{2} = 0,07317$$

pH = -log[H^+] = -log 0,07317 = 1.136

Proviamo ora a tener conto della forza ionica e calcoliamo l'attività degli ioni H^+,
Il calcolo della forza ionica per un elettrolita debole deve ovviamente tener conto delle concentrazioni di equilibrio e deve essere fatta con metodo iterativo per approssimazioni successive (infatti la forza ionica dipende dalle concentrazioni, le quali dipendono dai coefficienti di attività, i quali, a loro volta, dipendono dalla forza ionica). Usiamo qiudi le concentrazioni trovate in precedenza (con γ = 1) per calcolare la forza ionica e ricalcoliamo γ. Utilizziamo il nuovo valore di γ per ricalcolare le concentrazioni di equilibrio, procedendo finchè il valore di γ non si stabilizza.

Iterazione 1

Dal calcolo precedente risulta che in soluzione sono presenti le seguenti concentrazioni
[H^+] = 0.07317 M
[Cl_3CCOO^-] = 0.07317 M
[Cl_3CCOOH] = 0,1 - 0.07317 = 0.02683 M
e dunque la forza ionica sarà

$$I = 0.5([\text{anione}] \cdot (z_{anione})^2 + [H^+] \cdot (z_H)^2) = 0,5(0.07317 \cdot 1^2 + 0.07317 \cdot 1^2) = 0.07317$$

Mentre i nuovi coefficienti di attività

$$-\log(\gamma_{H^+}) = -\log(\gamma_{anione}) = 0,509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,07317}}{1 + \sqrt{0,07317}} - 0.3 \cdot 0,07317 \right) = 0,097197$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{anione} = 10^{-0,097197} = 0,7995$$

per semplicità poniamo γ = 1 il coefficiente di attività dell'acido indissociato.

Ricalcoliamo le concentrazioni di equilibrio utilizzando i nuovi valori di γ ed indicando con x la concentrazione di ioni H^+ all'equilibrio

$$k_T = 0,7 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{anione}}{a_{acido}} = \frac{\left[H^+\right] \cdot \gamma_{H^+} \cdot \left[Cl_3CCOO^-\right] \cdot \gamma_{anione}}{\left[Cl_3CCOOH\right] \cdot \gamma_{acido}} = \frac{x \cdot \gamma_{H^+} \cdot x \cdot \gamma_{anione}}{(0,1-x) \cdot \gamma_{acido}}$$

tenendo conto che $\gamma_{H^+} = \gamma_{anione} = \gamma$ e $\gamma_{acido} = 1$ otteniamo la seguente equazione

$$\gamma^2 x^2 + k_T x - k_T C = 0$$
$$0.7995^2 x^2 + 0.1995x - 0.1995 \cdot 0.1 = 0$$

che risolta fornisce
x = $[H^+]$ = $[Cl_3CCOO^-]$ = 0.07967 M
utilizziamo ora queste nuove concentrazioni per ricalcolare forza ionica e nuovamente i coefficienti di attività.

Iterazione 2

I = 0.5([anione]·$(z_{anione})^2$ + $[H^+]$· $(z_H)^2$) = 0,5(0.07967 ·1^2+ 0.07967·1^2)= 0.07967

$$-\log(\gamma_{H^+}) = -\log(\gamma_{anione}) = 0,509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,07967}}{1+\sqrt{0,07967}} - 0.3 \cdot 0,07967 \right) = 0,099879$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{anione} = 10^{-0,099879} = 0,7946$$

Utilizziamo l'equazione di secondo grado per ricalcolare le concentrazioni di equilibrio utilizzando i nuovi valori di γ

$$\gamma^2 x^2 + k_T x - k_T C = 0$$
$$0.7946^2 x^2 + 0.1995x - 0.1995 \cdot 0.1 = 0$$

che risolta fornisce
x = $[H^+]$ = $[Cl_3CCOO^-]$ = 0.07983 M
Ripetiamo il procedimento, ricalcolando I e γ

Iterazione 3

I = 0.5([anione]·$(z_{anione})^2$ + $[H^+]$· $z_H)^2$) = 0,5(0.07983·1^2+ 0.07983·1^2)= 0.07983

$$-\log(\gamma_{H^+}) = -\log(\gamma_{anione}) = 0,509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,07983}}{1+\sqrt{0,07983}} - 0.3 \cdot 0,07983 \right) = 0,099942$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{anione} = 10^{-0,099942} = 0,7944$$

ricalcoliamo le concentrazioni di equilibrio utilizzando i nuovi valori di γ

$$\gamma^2 x^2 + k_T x - k_T C = 0$$
$$0.7944^2 x^2 + 0.1995x - 0.1995 \cdot 0.1 = 0$$

che risolta fornisce
x = $[H^+]$ = $[Cl_3CCOO^-]$ = 0.07984 M
ricalcoliamo I e γ

Iterazione 4

I = 0.5([anione]·$(z_{anione})^2$ + $[H^+]$·$(z_H)^2$) = 0,5(0.07984·1^2+ 0.07984·1^2)= 0.07984

$$-\log(\gamma_{H^+}) = -\log(\gamma_{anione}) = 0,509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,07984}}{1+\sqrt{0,07984}} - 0.3 \cdot 0,07984 \right) = 0,099946$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{anione} = 10^{-0,099946} = 0,7944$$

il valore di γ risulta uguale a quello calcolato in precedenza. Dunque, la concentrazione degli ioni H^+ è pari a $[H^+]$ = 0.07984 M ed il coefficiente di attività dello ione idrogeno è

$$\gamma_{H^+} = 0,7944.$$

Se ne deduce che la sua attività è

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{H^+} = 0{,}07984 \cdot 0{,}7944 = 0{,}063425$$

e dunque il pH sarà

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log 0.063425 = 1{,}198$$

Si noti che il valore della costante di equilibrio analitica (calcolata usando le concentrazioni e non le attività) è

$$k_C = \frac{[H^+] \cdot [Cl_3CCOO^-]}{[Cl_3CCOOH]} = \frac{0.07984 \cdot 0.07984}{(0{,}1 - 0.07984)} = 0{,}3162$$

ed il relativo pK = -log 0.3162 = 5. Tale pK è spesso definito pka' apparente.

È semplice verificare che, per un acido debole monoprotico HA, tra il pk termodinamico e quello apparente esiste la seguente relazione

$$k_T = k_c \cdot k_\gamma$$

$$pk_T = pk_c - \log k_\gamma$$

$$pk_T = pk_c - \log \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

essendo poi

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{A^-} = \gamma$$

e

$$\gamma_{HA} = 1$$

$$pk_T = pk_c - 2\log\gamma$$

ed essendo infine

$$-\log(\gamma_{H^+}) = A \cdot z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right) = A \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

si avrà

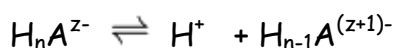
$$pk_a = pk_a' + 2A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

dove

pK_a = pk termodinamico

pK_a' = pk analitico (o apparente)

Nel caso di acidi deboli poliprotici vengono modificati anche i pk apparenti delle dissociazioni successive alla prima.

In generale se consideriamo una dissociazione successiva alla prima di un generico acido debole poliprotico avente carica, in valore assoluto, pari a z

$$H_nA^{z-} \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^{(z+1)-}$$

La sua k vale

$$k_\gamma = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{H_{n-1}A^{(z+1)-}}}{\gamma_{H_nA^{z-}}}$$

e, passando ai logaritmi

$$-\log k_\gamma = -\log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{H_{n-1}A^{z+1}} + \log \gamma_{H_nA^z}$$

$$-\log k_\gamma = A \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) + A \cdot (z+1)^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) - A \cdot z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$

$$-\log k_\gamma = \left[1^2 + (z+1)^2 - z^2 \right] \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) = (2z+2) \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$

in definitiva

per la costante di seconda dissociazione acida, con l’acido che presenta **z = 1** (ad esempio HA^-) si avrà

$$-\log k_\gamma = (2z+2) \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) = 4A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$

$$pk_{a2} = pk_{a2}' + 4A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

per la costante di terza dissociazione acida, con l’acido che presenta **z = 2** (ad esempio HA^{2-}) si avrà

$$-\log k_\gamma = (2z+2) \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) = 6A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$

$$pk_{a3} = pk_{a3}' + 6A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

per la costante di quarta dissociazione acida, con l’acido che presenta **z = 3** (ad esempio HA^{3-}) si avrà

$$-\log k_\gamma = (2z+2) \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right) = 8A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + CI \right)$$

$$pk_{a4} = pk_{a4}' + 8A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

Se quindi indichiamo con ΔpK la differenza tra il pK termodinamico ed il pk analitico per l’equilibrio di prima dissociazione

$$pk_{a1} - pk_{a1}' = \Delta pk$$

si avrà che i pk analitici delle eventuali successive dissociazioni potranno essere calcolati come

$$pk_{a2}' = pk_{a2} - 2\Delta pk$$

$$pk_{a3}' = pk_{a3} - 3\Delta pk$$

$$pk_{a4}' = pk_{a4} - 4\Delta pk$$

Ad esempio in una soluzione 0,1 M di acido pirofosforico (pk_{a1} = 1,52; pk_{a2} = 2,36; pk_{a3} = 6,60; pk_{a4} = 9,25) in cui la forza ionica risulti essere pari a I = 0,06425.

Per il pka di prima dissociazione si avrà

$$pk_{a1} = pk_{a1}' + 2A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I \right)$$

e dunque

$$\Delta pk = 2A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + C \cdot I\right) = 2 \cdot 0{,}509\left(\frac{\sqrt{0.06425}}{1+\sqrt{\sqrt{0.06425}}} - 0{,}3 \cdot \sqrt{0.06425}\right) = 0{,}18624$$

i pk apparenti varranno

$$pk_{a1}' = pk_{a1} - \Delta pk = 1{,}52 - 0{,}18624 = 1{,}334$$

$$pk_{a2}' = pk_{a2} - 2\Delta pk = 2{,}36 - 2 \cdot 0{,}18624 = 1{,}988$$

$$pk_{a3}' = pk_{a3} - 3\Delta pk = 6{,}60 - 3 \cdot 0{,}18624 = 6{,}041$$

$$pk_{a4}' = pk_{a4} - 4\Delta pk = 9{,}25 - 4 \cdot 0{,}18624 = 8{,}505$$

Esempio 3 (effetto della forza ionica su di un tampone)

Calcoliamo il pH di una soluzione tampone 0,05 M in NaH_2PO_4 e 0,05 M in Na_2HPO_4 sapendo che la costante di seconda dissociazione acida dell'acido fosforico vale 6,31 10^{-8} pk_{a2}=7,2

Il tampone è costituito da una miscela equimolare dell'acido debole $H_2PO_4^-$ (pk_{a2}=7,2) e della sua base coniugata HPO_4^{2-}. Se applichiamo le relazione di Henderson-Hasselbach senza tener conto della forza ionica della soluzione (e quindi assumendo unitari i coefficienti di attività) otterremo un pH = pk_a.

$$pH = pk_a - \log\frac{a_{acido}}{a_{base\,con}} = pk_a - \log\frac{[Acido]\cdot\gamma_{acido}}{[Base]\cdot\gamma_{base\,con}} = 7{,}2 - \log\frac{0{,}05\cdot 1}{0{,}05\cdot 1} = 7{,}2$$

Calcoliamo ora la forza ionica della soluzione

NaH_2PO_4 è un elettrolita di tipo A^+ B^- e dunque la sua forza ionica è uguale alla sua concentrazione: I = 0,05

Na_2HPO_4 $_4$ è un elettrolita di tipo A^+ B^{2-} e dunque la sua forza ionica è uguale a tre volte la sua concentrazione: I = 0,15

La forza ionica complessiva della soluzione sarà dunque pari a I = 0,2

Calcoliamo i coefficienti di attività dei due anioni

$$-\log\left(\gamma_{H_2PO_4^-}\right) = 0{,}509 \cdot 1^2\left(\frac{\sqrt{0{,}2}}{1+\sqrt{0{,}2}} - 0{,}3 \cdot 0{,}2\right) = 0{,}12675$$

$$\gamma_{H_2PO_4^-} = 10^{-0{,}12675} = 0{,}74688$$

$$-\log\left(\gamma_{HPO_4^{2-}}\right) = 0{,}509 \cdot 2^2\left(\frac{\sqrt{0{,}2}}{1+\sqrt{0{,}2}} - 0{,}3 \cdot 0{,}2\right) = 0{,}50700$$

$$\gamma_{HPO_4^{2.}} = 10^{-0{,}50700} = 031117$$

e ricalcoliamo il pH

$$pH = pk_a - \log\frac{[H_2SO_4^-]\cdot\gamma_{acido}}{[HSO_4^{2-}]\cdot\gamma_{base\,con}} = 7{,}2 - \log\frac{0{,}05\cdot 0{,}74688}{0{,}05\cdot 0{,}31117} = 6{,}82$$

Si noti come, in generale, sia possibile inglobare i coefficienti di attività nel pka ottenendo un pka' apparente. Per un generico tampone in cui la forma acida presenta in valore assoluto carica pari a **z** e la sua base coniugata carica **z+1**

$$H_nA^{z-} \;/\; H_{n-1}A^{(z+1)-}$$

la relazione di Henderson-Hasselbach diventa

$$pH = pk_a - \log\frac{[H_nA^{z-}]}{[H_{(n-1)}A^{(z+1)-}]} - \log\frac{\gamma_{H_nA^{z-}}}{\gamma_{H_{(n-1)}A^{(z+1)-}}}$$

ed essendo

$$-\log\frac{\gamma_{H_nA^{z-}}}{\gamma_{H_{(n-1)}A^{(z+1)-}}}=-\log\gamma_{H_nA^{z-}}+\log\gamma_{H_{(n-1)}A^{(z+1)-}}$$

$$-\log\frac{\gamma_{H_nA^{z-}}}{\gamma_{H_{n-1}A^{(z+1)-}}}=A\cdot z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)-A\cdot(z+1)^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)$$

$$-\log\frac{\gamma_{H_nA^{z-}}}{\gamma_{H_{n-1}A^{(z+1)-}}}=(2z+1)\cdot A\cdot\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)$$

$$pH=pk_a-\log\frac{[H_nA^{z-}]}{[H_{(n-1)}A^{(z+1)-}]}-(2z+1)\cdot A\cdot\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)$$

ponendo infine

$$pk_a'=pk_a-(2z+1)\cdot A\cdot\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)$$

si ottiene il pk_a' apparente da usare insieme alle concentrazioni

In definitiva, per un generico acido tetraprotico H_4A con il quale sia possibile costruire 4 tipi di tamponi (1) H_4A/H_3A^-; 2) H_3A^-/H_2A^{2-}; 3) H_2A^{2-}/HA^{3-}; 4) HA^{3-}/A^{4-}) si avranno le seguenti equazioni di Henderson-Hasselbach

- z = 0 $$pH=pk_{a1}-A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)-\log\frac{[H_4A]}{[H_3A^-]}$$
- z = 1 $$pH=pk_{a2}-3A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)-\log\frac{[H_3A^-]}{[H_2A^{2-}]}$$
- z = 2 $$pH=pk_{a3}-5A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)-\log\frac{[H_2A^{2-}]}{[HA^{3-}]}$$
- z = 3 $$pH=pk_{a4}-7A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)-\log\frac{[HA^{3-}]}{[A^{4-}]}$$

Si consideri ad esempio un tampone costituito da HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (Pk_{a3}=12,66) avente una forza ionica I=0,4. Poiché la specie acida (l'anione idrogenofosfato HPO_4^{2-}) ha carica **z = 2**, potremo scrivere

$$pk_a'=pk_a-(2z+1)A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}+CI\right)=12{,}66-(2\cdot2+1)\cdot0{,}509\cdot\left(\frac{\sqrt{0{,}4}}{1+\sqrt{0{,}4}}-0{,}3\cdot0{,}4\right)=11{,}98$$

ed usare la seguente relazione modificata di Henderson-Hasselbach per il calcolo del pH

$$pH = pk_a' - \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = 11{,}98 - \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$$

Esempio 4 (effetto della forza ionica sulla solubilità)
Calcoliamo la solubilità S del fluoruro di Litio LiF (k_{ps} = 1,7 10^{-3})
Essendo la k_{ps} una costante di equilibrio essa è funzione delle attività e non delle concentrazioni

$$k_{ps} = a_{Li^+} \cdot a_{F^-} = [Li^+] \cdot \gamma_+ \cdot [F^-] \cdot \gamma_-$$

Calcoliamo la solubilità del fluoruro di Litio senza tener conto della forza ionica e dunque assumendo come unitari i coefficienti γ di attività.

Posto pari ad x la concentrazione del fluoruro di Litio che si scioglie nella soluzione satura (x = S) e che si dissocia in x mol/L di Li^+ ed x mol/L di F^-, avremo

$$k_{ps} = [Li^+] \cdot [F^-] = x^2$$

$$x = [Li^+] = [F^-] = S = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-3}} = 4{,}123 \cdot 10^{-2}\, M$$

Calcoliamo ora la solubilità del fluoruro di Litio tenendo conto della forza ionica. Come nel caso dell'acido debole è necessario eseguire il calcolo con un metodo iterativo per approssimazioni successive.

Iterazione 1
Usiamo le concentrazioni calcolate in precedenza con $\gamma = 1$ per calcolare la forza ionica e ricalcolare i coefficienti di attività
Con una concentrazione di LiF in soluzione pari a 4,123 10^{-2} M avremo una forza ionica pari a I = 4,123 10^{-2} M (il fluoruro di Litio è un elettrolita del tipo $A^+ B^-$ in cui la forza ionica risulta uguale alla concentrazione).
Calcoliamo i coefficienti di attività

$$-\log(\gamma_+) = -\log(\gamma_-) = 0{,}509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0{,}04123}}{1 + \sqrt{0{,}04123}} - 0.3 \cdot 0{,}04123 \right) = 0{,}079616$$

$$\gamma_+ = \gamma_- = 10^{-0{,}079616} = 0{,}8235$$

Usiamo ora i coefficienti calcolati per ricalcolare le concentrazioni di equilibrio

$$k_{ps} = a_{Li^+} \cdot a_{F^-} = [Li^+] \cdot \gamma_+ \cdot [F^-] \cdot \gamma_- = x^2 \cdot \gamma^2$$

$$x = [Li^+] = [F^-] = S = \sqrt{\frac{k_{ps}}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{1{,}7 \cdot 10^{-3}}{0{,}8325^2}} = 4{,}953 \cdot 10^{-2}\, M$$

Con una concentrazione di LiF in soluzione pari a 4,953 10^{-2} M avremo una forza ionica pari a I = 4,953 10^{-2} M

Ricalcoliamo i coefficienti di attività in funzione del nuovo valore di I

Iterazione 2

$$-\log(\gamma_+) = -\log(\gamma_-) = 0{,}509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0{,}04953}}{1+\sqrt{0{,}04953}} - 0.3 \cdot 0{,}04953 \right) = 0{,}085095$$

$$\gamma_+ = \gamma_- = 10^{-0{,}085095} = 0{,}8221$$

Ripetiamo il calcolo usando i nuovi valori di γ

$$x = [Li^+] = [F^-] = S = \sqrt{\frac{k_{ps}}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{1{,}7 \cdot 10^{-3}}{0{,}8221^2}} = 5{,}015 \cdot 10^{-2}\, M$$

Con una concentrazione di LiF in soluzione pari a 5,015 10^{-2} M avremo una forza ionica pari a I = 5,015 10^{-2} M

Ricalcoliamo i coefficienti di attività in funzione del nuovo valore di I

Iterazione 3

$$-\log(\gamma_+) = -\log(\gamma_-) = 0{,}509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0{,}05015}}{1+\sqrt{0{,}05015}} - 0.3 \cdot 0{,}05015 \right) = 0{,}085473$$

$$\gamma_+ = \gamma_- = 10^{-0{,}085473} = 0{,}8213$$

Ripetiamo il calcolo usando i nuovi valori di γ

$$x = [Li^+] = [F^-] = S = \sqrt{\frac{k_{ps}}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{1{,}7 \cdot 10^{-3}}{0{,}8213^2}} = 5{,}020 \cdot 10^{-2}\, M$$

Con una concentrazione di LiF in soluzione pari a 5,020 10^{-2} M avremo una forza ionica pari a I = 5,020 10^{-2} M

Ricalcoliamo i coefficienti di attività in funzione del nuovo valore di I

Iterazione 4

$$-\log(\gamma_+) = -\log(\gamma_-) = 0{,}509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0{,}05020}}{1+\sqrt{0{,}05020}} - 0.3 \cdot 0{,}05020 \right) = 0{,}085503$$

$$\gamma_+ = \gamma_- = 10^{-0{,}085503} = 0{,}8213$$

il valore dei coefficienti si è stabilizzato a γ = 0,8213 e dunque le concentrazioni degli ioni in soluzione e la solubilità del fluoruro di Litio sono pari a 0,0502 M

In generale, introducendo un elettrolita forte in una soluzione satura di un sale poco solubile, la solubilità del sale aumenta. Infatti, se la forza ionica di una soluzione satura viene aumentata per mezzo di un'aggiunta di elettroliti forti, i coefficienti di attività degli ioni prodotti per dissociazione dell'analita diminuiscono, e quindi l'attività degli ioni stessi diminuisce. La soluzione non è più satura e quindi si osserva una ulteriore dissoluzione del soluto, con conseguente aumento della solubilità (effetto sale).

17 Elettrochimica: celle galvaniche

L'elettrochimica studia i processi di trasformazione di energia chimica di legame in energia elettrica e viceversa.
Abbiamo già osservato come una reazione redox sia una reazione in cui una sostanza si ossida, cedendo elettroni ad un'altra sostanza che, acquistandoli, si riduce.

Una reazione redox è spontanea quando gli elettroni passano da una sostanza dove si trovano ad un livello energetico più elevato e quindi meno stabile, ad una sostanza dove, essendo trattenuti più fortemente, si trovano in una situazione di maggior stabilità.

Esiste quindi una **differenza di potenziale** tra la specie che si ossida e quella che si riduce e gli elettroni possono muoversi spontaneamente in risposta a tale gradiente.
Ora, potendo far avvenire una reazione spontanea di ossido-riduzione non direttamente, ma costringendo gli elettroni a passare attraverso un filo metallico, si potrà sfruttare tale differenza di potenziale per produrre una corrente elettrica. In altre parole potremo trasformare energia potenziale (energia chimica) nell'energia cinetica degli elettroni in moto (energia elettrica).
Tale processo può essere realizzato tramite un dispositivo noto come **cella galvanica** (*o cella voltaica o pila)*.

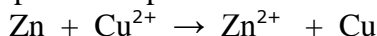
Al contrario se vogliamo far avvenire una reazione redox in senso inverso a quello spontaneo, costringendo gli elettroni a muoversi contro un gradiente di potenziale, sarà necessario fornire energia al sistema, trasformando energia elettrica in energia chimica. Tale processo si ottiene nelle reazioni di *elettrolisi*, attraverso un dispositivo noto come **cella elettrolitica**

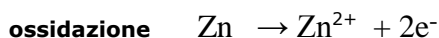
17.1 Celle galvaniche (pile)

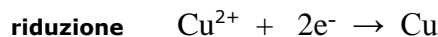
Dunque le celle galvaniche sono dei dispositivi in grado di sfruttare reazioni redox spontanee per trasformare energia chimica in energia elettrica.
Una pila è costituita da due **semicelle** (o *semipile* o *semielementi*) in cui vengono fatte avvenire separatamente le reazioni di ossidazione e di riduzione.

17.1.1 La pila Daniell

Consideriamo ad esempio il seguente processo spontaneo di ossidoriduzione

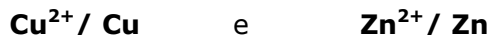
$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

dove lo zinco metallico si ossida in ione zinco perdendo due elettroni secondo la seguente semireazione

ossidazione $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

e lo ione rame si riduce a rame metallico acquistando due elettroni secondo la seguente semireazione

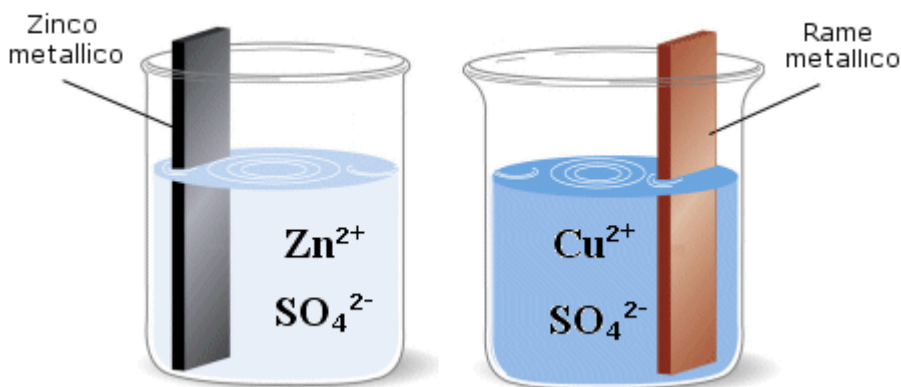
riduzione $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Se vogliamo costruire una pila che si basi su tale reazione è necessario separare le due semireazioni. In ciascuna semicella dovrà dunque essere posto uno dei due metalli in equilibrio con il proprio catione.
Una pila che utilizza proprio la reazione di ossidoriduzione tra rame e zinco è la **pila Daniell.**

Le specie chimiche che partecipano alla reazione redox in ciascuna semicella sono dette **coppie redox**.
Ciascuna coppia redox viene sempre convenzionalmente scritta nel senso della reazione di riduzione, prima la specie ossidata (ox) e poi la specie ridotta (red) separate da una barra diagonale (**ox/red**)

Le coppie redox utilizzate nella pila Daniell, scritte dunque nel senso della reazione di riduzione, sono

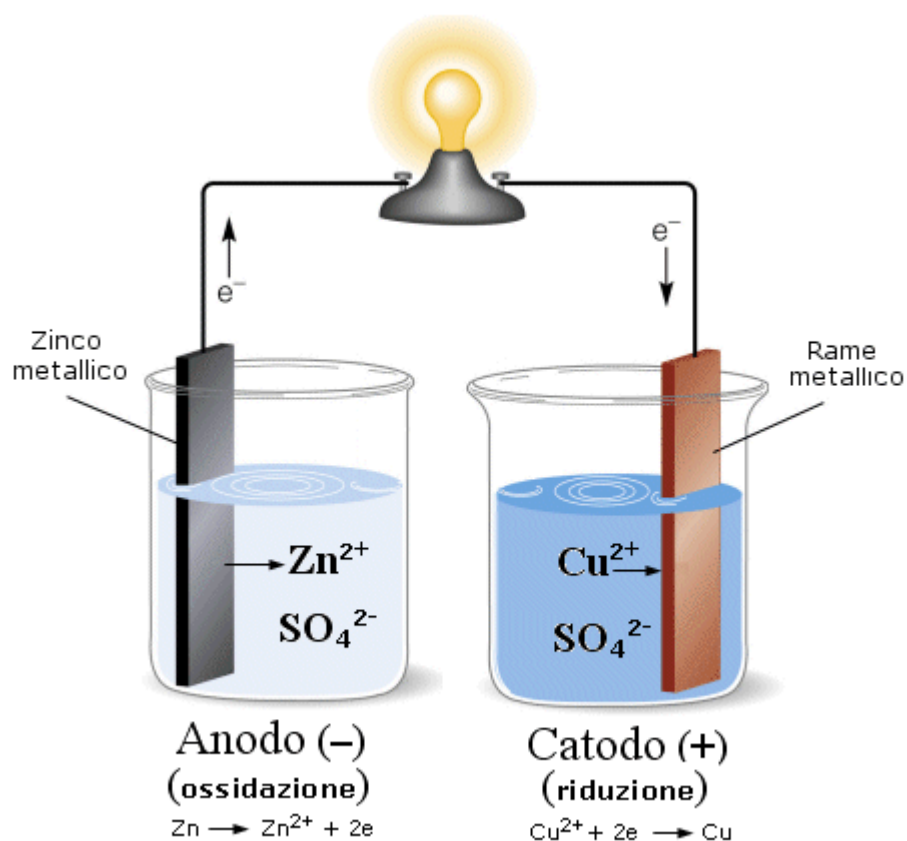
Cu^{2+}/ Cu e **Zn^{2+}/ Zn**

Nella pila Daniell una barretta di zinco metallico viene immersa in una soluzione di solfato di zinco che, dissociandosi completamente, fornisce gli ioni Zn^{2+}, mentre una barretta di rame metallico viene immersa in una soluzione di solfato rameico che fornisce gli ioni Cu^{2+}.

In questo caso particolare le due barrette metalliche fungono anche da <u>*elettrodi*</u> (o *collettori di elettricità*), cioè da supporto per il passaggio degli elettroni da una semicella all'altra quando avviene la reazione. In altre pile, dove le specie chimiche che reagiscono non sono conduttrici, è necessario utilizzare **elettrodi inerti** (che non partecipano alla reazione) per consentire agli elettroni di muoversi.
Si tenga tuttavia presente che il termine elettrodo viene comunemente utilizzato per indicare anche l'intera semicella.

In definitiva un **elettrodo** è
- <u>in senso lato</u> l'intera semicella (o semielemento)
- <u>in senso stretto</u> la parte conduttrice della semicella che estrae o immette corrente elettrica nella semicella.

Finché le due semicelle rimangono separate non si osserva naturalmente alcuna reazione. Ma se colleghiamo con un filo metallico i due elettrodi, lo Zinco, che ha una maggiore tendenza ad ossidarsi rispetto al Rame, perde elettroni. Gli elettroni, passando attraverso il conduttore metallico, vengono attirati dagli ioni rameici che li acquistano e si riducono.

In tal modo dello zinco metallico si ossida e passa in soluzione sotto forma di ione Zn^{2+} (lo ione zinco è solubile). La soluzione di solfato di zinco si arricchisce di ioni Zn^{2+} mentre l'elettrodo di Zinco si assottiglia.

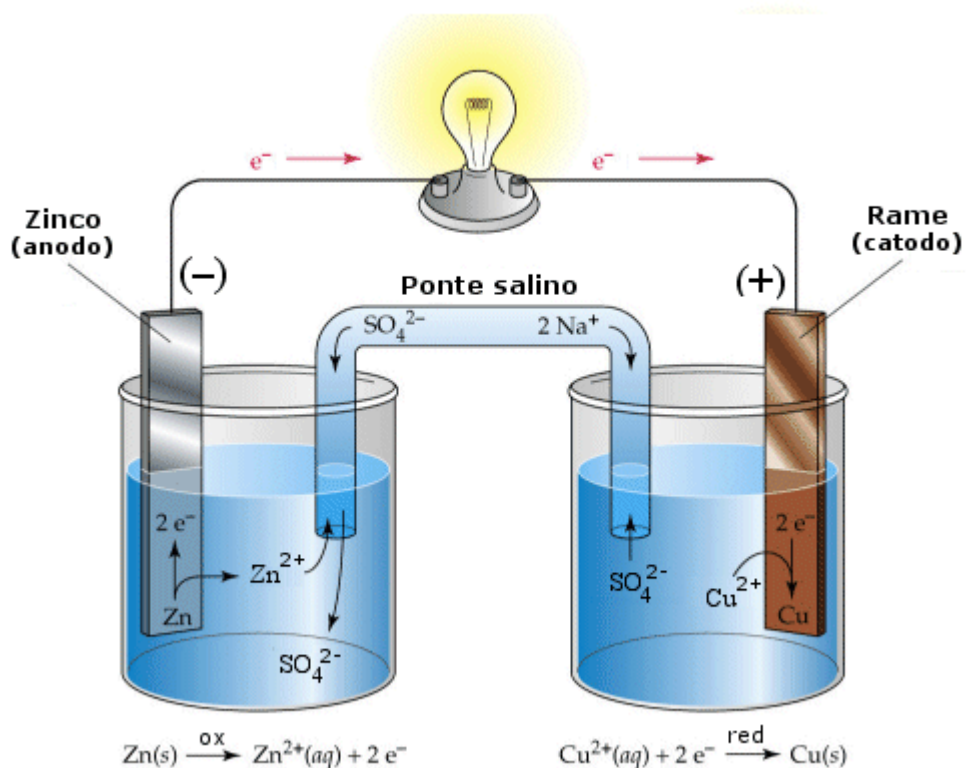
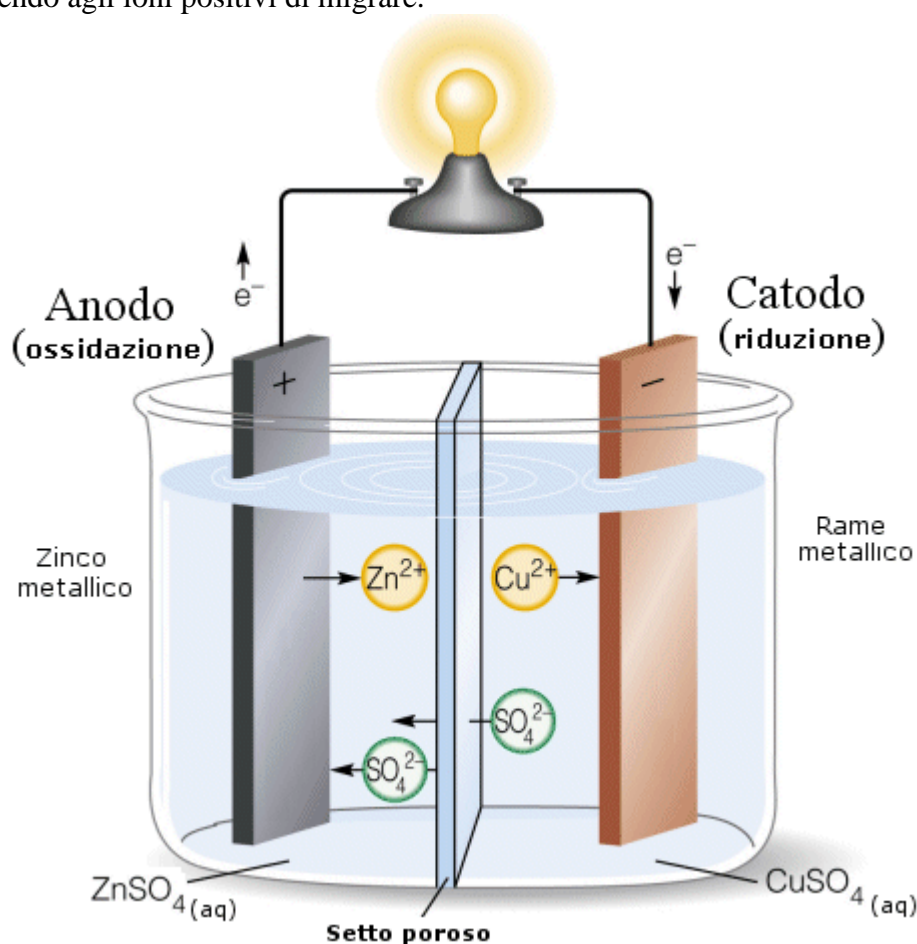
Nell'altra semicella invece gli ioni rameici a contatto con l'elettrodo si riducono a rame metallico aderendo all'elettrodo stesso. La soluzione si impoverisce di ioni Cu^{2+} mentre l'elettrodo aumenta la sua massa.
Convenzionalmente:
- l'elettrodo al quale avviene la reazione di **ossidazione** è detto **<u>Anodo</u>**
- l'elettrodo al quale avviene la reazione di **riduzione** è detto **<u>Catodo</u>**.

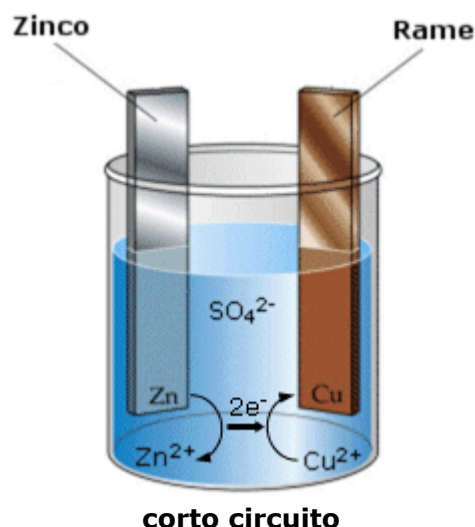
Poiché, quando in una pila colleghiamo gli elettrodi chiudendo il circuito, gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo, l'anodo risulta essere l'elettrodo negativo (essendo la sorgente delle cariche negative, gli elettroni), mentre il catodo è l'elettrodo positivo.

Mentre la reazione procede la soluzione di solfato di zinco tende ad arricchirsi di ioni positivi (Zn^{2+}) e la soluzione di solfato rameico tende ad impoverirsi di ioni positivi (Cu^{2+}). A causa di ciò le due semicelle perdono la loro **elettroneutralità**.
La semicella anodica tende a caricarsi positivamente $[Zn^{2+}] > [SO_4^{2-}]$, mentre la semicella catodica tende a caricarsi negativamente $[Cu^{2+}] < [SO_4^{2-}]$.

In queste condizioni il passaggio di corrente elettrica si esaurirebbe ben presto, in quanto gli elettroni (negativi) dovrebbero allontanarsi da una soluzione positiva, che li attrae, per andare verso una soluzione negativa, che li respinge.
La perdita progressiva dell'elettroneutralità da parte delle due semicelle diventa perciò responsabile di un potenziale elettrico che agisce in senso contrario a quello originario. Quando l'intensità dei due potenziali assume lo stesso valore assoluto, la corrente cessa.

Per ovviare a tale inconveniente è quindi necessario garantire l'elettroneutralità delle due soluzioni. Per questo motivo le soluzioni vengono collegate con un dispositivo, detto **ponte salino**, che fornisce loro ioni di segno opposto.

Un esempio di ponte salino potrebbe essere un tubo contenente una soluzione molto concentrata di un elettrolita forte (ad esempio un sale), i cui ioni non interferiscano chimicamente con le reazioni in corso. Le due estremità del tubo vengono immerse nelle semicelle ed occluse con materiale filtrante (ovatta) in modo che gli ioni di carica opposta possano diffondere lentamente.

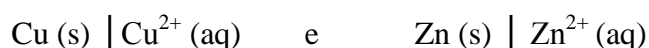
Se ad esempio utilizziamo un generico sale BA, in grado di dissociarsi in ioni B^+ e A^-, gli ioni B^+ diffonderanno nella soluzione catodica, mentre gli ioni A^- in quella anodica, garantendo l'elettroneutralità.

Il ponte salino può essere sostituito da un setto poroso che divida le due soluzioni (ad esempio porcellana non verniciata) e permetta all'eccesso relativo di ioni SO_4^{2-} di diffondere verso la soluzione positiva, impedendo agli ioni positivi di migrare.

Si noti infine che, se le due semicelle non venissero separate, i reagenti (Zn + Cu^{2+}) verrebbero a contatto all'interno della soluzione e gli elettroni, invece di circolare all'esterno della pila, produrrebbero un **corto circuito** interno.

corto circuito

Esistono tuttavia pile in cui i reagenti sono presenti in fasi separate e non a contatto tra di loro. In tali pile le semicelle sono unite in un unico sistema e possono quindi non necessitare di ponti salini.

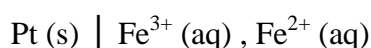
17.2 Rappresentazione schematica delle semicelle e diagramma di cella

Le semicelle vengono invece convenzionalmente rappresentate mediante una sequenza che inizia con l'elettrodo (in senso stretto), seguito dalle altre specie chimiche coinvolte nella semireazione, specificando tra parentesi lo stato fisico (s = solido, l = liquido, g = aeriforme, aq = soluzione acquosa) e la concentrazione (o la pressione parziale in caso di gas). Se i dati relativi alla concentrazione (o alla pressione parziale) vengono omessi, si assume che l'elettrodo si trovi in condizioni standard (1 M o 1 Atm e 298 K). Si utilizza poi una barra verticale per separare fasi diverse. Specie chimiche presenti in una medesima fase vengono invece separate da una virgola.

Le due semicelle della pila Daniell vengono quindi rappresentate

$$Cu\ (s)\ |\ Cu^{2+}\ (aq) \qquad e \qquad Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (aq)$$

Il rame e lo zinco metallici vengono scritti per primi poiché rappresentano gli elettrodi (in senso stretto). Il simbolo | rappresenta una separazione di fase all'interno della semicella tra l'elettrodo in fase solida e lo ione in soluzione acquosa.

Nel caso la coppia redox non presenti specie conduttrici, ad esempio Fe^{3+}/Fe^{2+}, e sia quindi presente un elettrodo inerte, ad esempio Platino, la semicella viene schematizzata iniziando sempre con l'elettrodo inerte, seguito dalla coppia redox, scritta sempre nel senso della riduzione. Le specie che si trovano nella medesima fase vengono separate da una virgola.

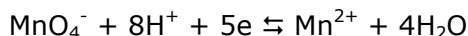
$$Pt\ (s)\ |\ Fe^{3+}\ (aq)\ ,\ Fe^{2+}\ (aq)$$

Se sono presenti più di due fasi devono essere tutte separate da una barra verticale. È quanto accade ad esempio negli semicelle a gas in cui un elettrodo inerte è a contatto con un gas e con uno ione del gas in fase acquosa. Tuttavia, poiché il gas viene adsorbito sulla superficie dell'elettrodo, potendo in alcuni casi formare con esso un'unica fase, alcuni autori non utilizzano la barra verticale tra elettrodo e gas.

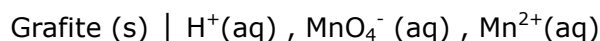
Ad esempio per l'elettrodo di ossigeno (coppia redox O_2/OH^-) si possono avere i seguenti due schemi alternativi per la relativa semicella

Pt(s) │ O_2(g) │ OH^-(aq)   oppure   Pt(O_2) │ OH^-(aq)

Vanno infine riportate nello schema di semicella, oltre alla coppia redox, anche eventuali altre specie chimiche che, pur senza variare il loro numero di ossidazione, partecipino alla reazione e dalla cui concentrazione dipenda il potenziale elettrico della semicella. Non si riportano, invece, né il tipo né la concentrazione degli ioni spettatori (ad esempio gli ioni solfato SO_4^{2-} della pila Daniell)

Ad esempio la coppia redox MnO_4^-/Mn^{2+} è associata alla seguente semireazione di riduzione

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

in cui la variazione nella concentrazione di ioni H^+ può modificare l'equilibrio (principio di Le Chatelier) spostandolo verso la specie ossidata (MnO_4^-) o verso la specie ridotta (Mn^{2+}). Per questo motivo lo ione H^+ deve essere riportato nello schema di semicella assieme alla coppia redox MnO_4^-/Mn^{2+}.

Grafite (s) │ H^+(aq) , MnO_4^- (aq) , Mn^{2+}(aq)

Poiché, come vedremo, il potenziale elettrico di una semicella dipende dalla concentrazione delle specie chimiche coinvolte nella semireazione, una rappresentazione più dettagliata e completa dello schema di una semicella richiede che vengano riportate, racchiuse in parente tonde, oltre allo stato fisico (solido, liquido aeriforme), anche le concentrazioni (nel caso di gas le pressioni parziali) delle diverse specie.
Ad esempio, per concentrazioni unitarie (1 M) e pressione parziale di 1 atm la semicella di ossigeno viene così rappresentata

Pt(s) │ O_2(g, 1 atm) │ OH^-(aq, 1M)   oppure   Pt(O_2, 1 atm) │ OH^-(aq, 1 M)

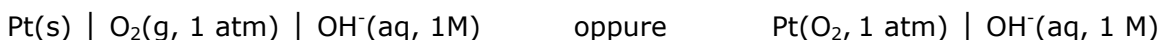



Diagramma di cella
Un diagramma di cella è una rappresentazione schematica di una pila, in cui compare per prima la semicella anodica, scritta nel senso dell'ossidazione, seguita dalla semicella catodica, scritta nel senso della riduzione, separate dal simbolo ││ che rappresenta il ponte salino (in realtà la notazione IUPAC prevede una doppia linea tratteggiata ¦¦).
Le parti conduttrici delle semicelle (elettrodi in senso stretto), inerti o meno che siano, sono sempre scritte alle due opposte estremità del diagramma di cella
Ad esempio, il diagramma di cella della pila Daniell è

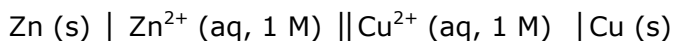
Zn (s) │ Zn^{2+}(aq) ││ Cu^{2+}(aq) │Cu(s)
(-) anodo   ponte   catodo (+)

Zn(s) │Zn^{2+}(aq) rappresenta la semicella anodica (ossidazione) con la fase solida $Zn_{(s)}$ separata dalla fase acquosa $Zn^{2+}_{(aq)}$

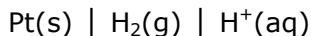
││ rappresenta il ponte salino

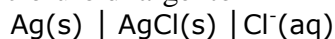
Cu^{2+}(aq) │ Cu(s) rappresenta la semicella catodica (riduzione) con la fase solida $Cu_{(s)}$ separata dalla fase acquosa $Cu^{2+}_{(aq)}$

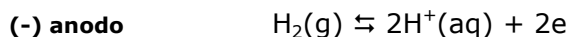
Il medesimo diagramma con concentrazioni degli ioni unitarie (1 M) e ricordando che le concentrazioni dei solidi e dei liquidi puri sono costanti e non compaiono, diventerà

$$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (aq,\ 1\ M)\ ||\ Cu^{2+}\ (aq,\ 1\ M)\ |\ Cu\ (s)$$

Come avevamo in precedenza accennato, non sempre in una cella galvanica le semicelle sono fisicamente separate e collegate da un ponte salino (o setto poroso).

Consideriamo ad esempio la cella galvanica che utilizza come anodo un elettrodo ad idrogeno

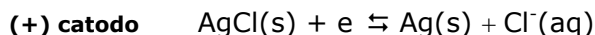
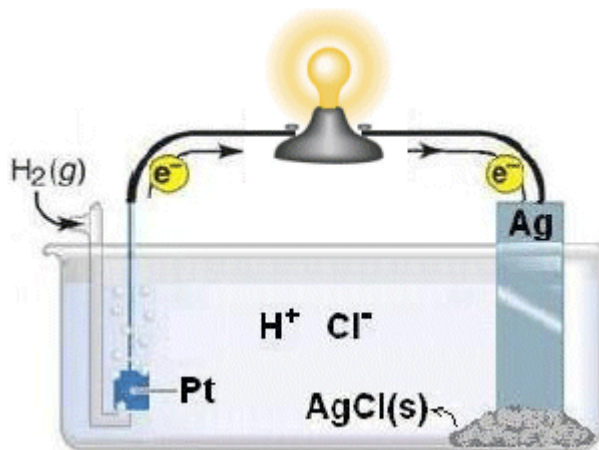
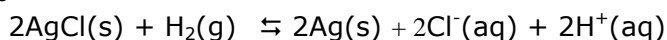
$$Pt(s)\ |\ H_2(g)\ |\ H^+(aq)$$

e come catodo un elettrodo ad argento-cloruro di argento

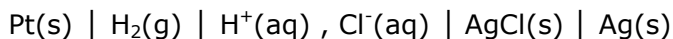
$$Ag(s)\ |\ AgCl(s)\ |\ Cl^-(aq)$$

La semireazione di ossidazione all'anodo è

(-) anodo $H_2(g) \leftrightarrows 2H^+(aq) + 2e$

la semireazione di riduzione al catodo è

(+) catodo $AgCl(s) + e \leftrightarrows Ag(s) + Cl^-(aq)$

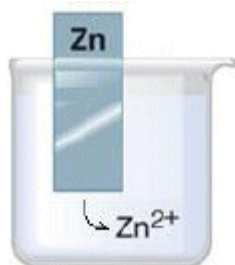
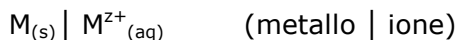
La reazione complessiva è

$$2AgCl(s) + H_2(g) \leftrightarrows 2Ag(s) + 2Cl^-(aq) + 2H^+(aq)$$

Come si può osservare, i due reagenti ($AgCl(s) + H_2(g)$) si trovano in fasi differenti (uno solido ed l'altro gassoso) e separate e non sono quindi in grado di venire a contatto anche se inseriti in un medesimo contenitore. Non vi è quindi possibilità che avvenga un trasferimento di elettroni all'interno della cella (corto circuito). Inoltre, mentre la pila lavora, l'elettroneutralità viene conservata in quanto la redox libera tanti anioni (Cl^-) quanti cationi (H^+). La pila non necessita quindi di un ponte salino ed il diagramma di cella sarà

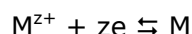
$$Pt(s)\ |\ H_2(g)\ |\ H^+(aq)\ ,\ Cl^-(aq)\ |\ AgCl(s)\ |\ Ag(s)$$

17.3 Classificazione delle semicelle

Nella pila Daniell le due coppie redox sono costituite da un elettrodo metallico immerso in una soluzione contenente i suoi ioni. Questo tipo di semicella è definito di prima specie (o elettrodo Metallo/Ione metallico),

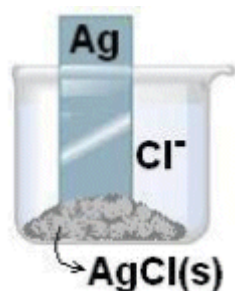
17.3.1 Semicelle di prima specie (elettrodo Metallo-Ione metallico)

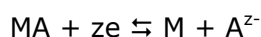
Una semicella di prima specie è costituita da un elettrodo metallico (M) immerso in una soluzione contenente i suoi ioni (M^{z+}) ed è dunque una semicella del tipo

$$M_{(s)} \mid M^{z+}_{(aq)} \qquad \text{(metallo | ione)}$$

L'elettrodo metallico (M), oltre a fungere da collettore di elettricità, partecipa alla reazione redox (coppia redox M^{z+}/M) venendo consumato o incrementato man mano che la reazione procede secondo l'equilibrio:

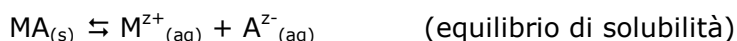
$$M^{z+} + ze \leftrightarrows M$$

17.3.2 Semicelle di seconda specie (elettrodo Metallo-Sale insolubile-Anione)

Una semicella di seconda specie è costituita da un elettrodo metallico (M) a contatto con una fase solida formata da un sale poco solubile del metallo (MA) e con una soluzione elettrolitica avente l'anione in comune (A^{z-}) con il sale poco solubile ed è dunque una semicella del tipo

$$M_{(s)} \mid MA_{(s)} \mid A^{z-}_{(aq)} \qquad \text{(metallo | sale | ione)}$$

In queste semicelle, a differenza di quanto accade in quelle di prima specie, la forma ossidata del metallo (il catione M^{z+}) non si trova in soluzione, ma allo stato solido all'interno del sale indisciolto (MA). L'elettrodo metallico (M), oltre a fungere da collettore di elettricità, partecipa alla reazione redox venendo consumato o incrementato man mano che la reazione procede secondo l'equilibrio:

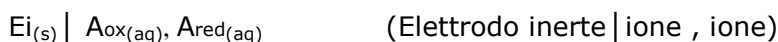
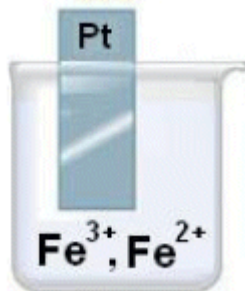
$$MA + ze \leftrightarrows M + A^{z-}$$

Si noti che la reazione alla base di tali semicelle può essere ottenuta sommando i seguenti due equilibri

$$M^{z+} + ze \leftrightarrows M \qquad \text{(redox)}$$

$$MA_{(s)} \leftrightarrows M^{z+}_{(aq)} + A^{z-}_{(aq)} \qquad \text{(equilibrio di solubilità)}$$

La coppia redox è MA/M (o, indicando anche l'anione, $MA/M,A^-$). Tuttavia il potenziale della semicella dipende anche dalla concentrazione dell'anione che deve dunque comparire nello schema della semicella. Esempi di semicelle di questo tipo sono gli elettrodi a calomelano ($Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$) e ad argento-cloruro d'argento ($Ag \mid AgCl \mid Cl^-$).

17.3.3 Semicelle redox

Una semicella redox, talvolta detta _ad elettrodo inerte_ o di _terza specie_, è costituita da un elettrodo inerte (Ei) immerso in una soluzione contenente una coppia redox in forma ionica (con nox $\neq 0$) in due diversi stati di ossidazione (A_{ox}/A_{red}) ed è dunque una semicella del tipo

$Ei_{(s)}$ | $A_{ox(aq)}$, $A_{red(aq)}$ (Elettrodo inerte|ione , ione)

Si noti come, trovandosi le due specie ioniche nella medesima fase acquosa, nella rappresentazione schematica della semicella esse non vengono separate da un tratto verticale ma da una virgola.

L'elettrodo (Ei) è inerte (Platino, Oro, Grafite…) e quindi funge solo da collettore di elettricità senza partecipare alla reazione redox

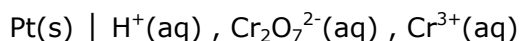
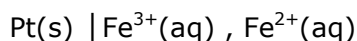
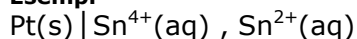
$$A_{ox} + ze \leftrightarrows A_{red}$$

Esempi

Pt(s)|Sn^{4+}(aq) , Sn^{2+}(aq)

Pt(s) |Fe^{3+}(aq) , Fe^{2+}(aq)

Grafite(s) | H^+(aq) , MnO_4^-(aq) , Mn^{2+}(aq)

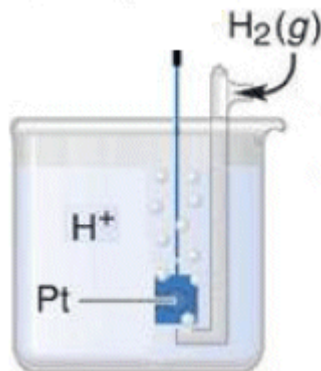
Pt(s) | H^+(aq) , $Cr_2O_7^{2-}$(aq) , Cr^{3+}(aq)

<u>In tutti i casi in cui gli ioni H^+ o OH^- compaiono tra le specie di una semicella, il pH della soluzione è in grado, come vedremo, di modificare il potenziale della semicella.</u>

17.3.4 Semicelle a gas

Una semicella a gas, talvolta detta di _quarta specie_, è costituita da un elettrodo inerte (E_i) a contatto con un gas ed immerso in una soluzione elettrolitica contenente la forma ionica del gas ed è dunque una semicella del tipo

$E_{i(s)}$|$Gas_{(g)}$ | $Ione_{(aq)}$ (Elettrodo|gas | ione)

o, con una schematizzazione alternativa,

Ei(Gas) | $Ione_{(aq)}$ (Elettrodo(gas) | ione)

L'elettrodo (Ei) è inerte (Platino, Oro, Grafite…) e quindi funge da collettore di elettricità senza partecipare alla reazione redox oltre a far da supporto al gas, adsorbendolo sulla sua superficie. Una volta rivestito di una pellicola di gas, l'elettrodo si comporta come fosse interamente costituito dal gas (elettrodo di idrogeno).

Si tenga infatti presente che in elettrochimica l'unica parte rilevante di un elettrodo è la sua composizione superficiale. Cosi un elettrodo di ferro, uno di rame, uno di argento, rivestiti ciascuno da un sottilissimo deposito di oro si comportano, da un punto di vista elettrochimico, come se fossero tutti elettrodi di oro.

Esempi di semicelle di questo tipo sono gli elettrodi ad Idrogeno $Pt(H_2)|H^+$ e ad Ossigeno $Pt(O_2)|OH^-$.

Tipo di elettrodo	Notazione	Coppia redox	Semireazione di riduzione
Metallo/Ione metallico	$M_{(s)}\|M^+_{(aq)}$	M^+/M	$M^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrows M_{(s)}$
Elettrodo a gas	$Pt_{(s)}\|X_{2(g)}\|X^+_{(aq)}$	X^+/X_2	$X^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrows ½X_{2(g)}$
	$Pt_{(s)}\|X_{2(g)}\|X^-_{(aq)}$	X_2/X^-	$½X_{2(g)} + e^- \leftrightarrows X^-_{(aq)}$
Metallo/Sale insolubile	$M_{(s)}\|MX_{(s)}\|X^-_{(aq)}$	$MX/M,X^-$	$MX_{(s)} + e^- \leftrightarrows M_{(s)} + X^-_{(aq)}$
Redox	$Pt_{(s)}\|M^{2+}_{(aq)},M^+_{(aq)}$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}_{(aq)} + e^- \leftrightarrows M^+_{(aq)}$

17.4 Potenziale di elettrodo

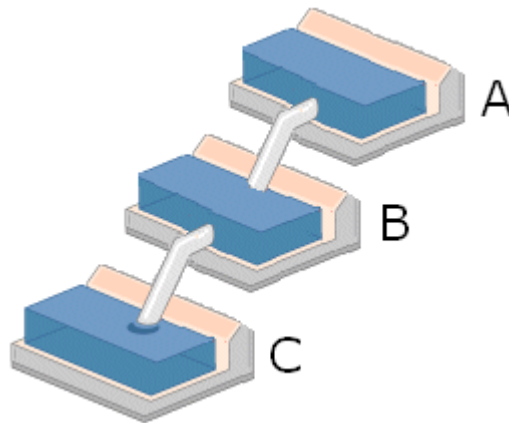
Se inseriamo un voltmetro lungo il filo che unisce i due elettrodi possiamo naturalmente misurare la differenza di potenziale (in volt) che permette agli elettroni di scorrere lungo il filo da una semicella all'altra.
Così come un corpo dotato di massa, posto all'interno di un campo gravitazionale e non sottoposto a vincoli, si muove spostandosi da punti a potenziale gravitazionale maggiore verso punti a gravitazionale minore, così anche le cariche elettriche si muovono sotto l'azione di un campo elettrico che si produce tra punti a diverso potenziale elettrico.
La differenza di potenziale elettrico tra due punti viene definita come il lavoro necessario per spostare l'unità di carica elettrica da un punto all'altro e si misura in volt (V).
1 V (= 1 *J/C*) è la differenza di potenziale esistente tra due punti quando il lavoro necessario per spostare la carica di 1 coulomb è pari ad un joule.

La differenza di potenziale tra i due elettrodi è dunque una misura della capacità della pila di compiere lavoro ed è quindi anche una misura della forza con cui gli elettroni che si liberano all'anodo durante l'ossidazione vengono spinti, lungo il circuito esterno, verso il catodo.

Sperimentalmente si osserva che tale differenza di potenziale, detta anche *forza elettromotrice* (fem) o *tensione* o *voltaggio*, dipende esclusivamente dal tipo di reazione redox, cioè dalla **natura chimica dei reagenti** (maggiore o minore tendenza a perdere o acquistare elettroni), dalla **concentrazione delle specie chimiche** e dalla **temperatura** (all'aumentare della temperatura e della concentrazione dei reagenti aumenta la differenza di potenziale).

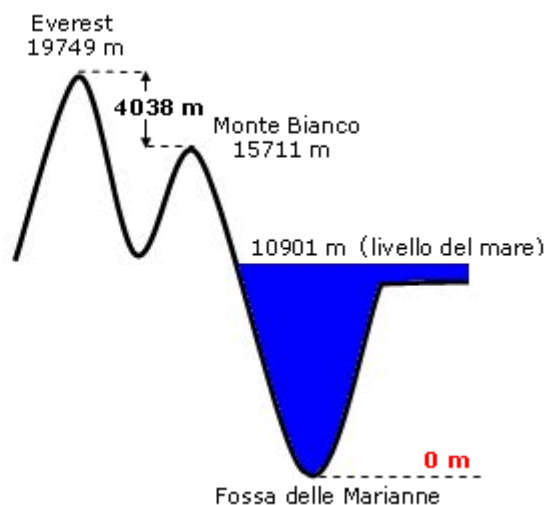
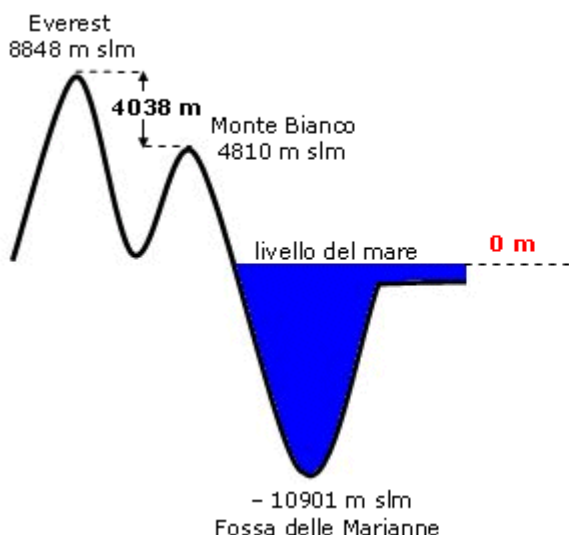
Durante il funzionamento di una pila i reagenti si trasformano in prodotti di reazione. Poiché quindi le concentrazioni dei reagenti diminuiscono, anche la differenza di potenziale è destinata a calare fino ad azzerarsi. Quando la differenza di potenziale va a zero la pila è scarica ed in tali condizioni non è più in grado di produrre corrente elettrica.
Il termine "differenza di potenziale" suggerisce che tale grandezza dovrebbe potersi calcolare come differenza tra il potenziale di un elettrodo ed il potenziale dell'altro elettrodo.

Purtroppo però l'unica grandezza accessibile alla misura è la differenza di potenziale e non il potenziale assoluto di ciascuna semicella.

Infatti in una semicella isolata nella quale la specie ossidata è in equilibrio con la specie ridotta non avviene nessuna reazione. In potenza essa è in grado sia di fornire che di acquistare elettroni, ma in pratica lo fa solo quando viene collegata con un'altra semicella.
Solo collegandolo con un'altra semicella noi possiamo verificare se essa cederà o acquisterà elettroni e potremo effettivamente misurare la differenza di potenziale esistente.
E' come se avessimo tre bacini d'acqua disposti lungo un pendio e ci venisse richiesto di prevedere se il bacino centrale (B) è in grado di fornire o di ricevere acqua . E' evidente che per poter rispondere a tale domanda è necessario sapere se esso verrà collegato al bacino A, a monte, (dal quale riceve acqua) o al bacino C, a valle, (al quale cede acqua).

Tuttavia non siamo in grado di misurare l'energia potenziale assoluta dell'acqua posta in una certa vasca (E_p = mgh), ma solo la sua energia potenziale rispetto ad un'altra vasca. Ad esempio possiamo misurare il potenziale della vasca A rispetto alle altre vasche conoscendone le differenze di quota o il potenziale della vasca B rispetto alla vasca C conoscendone la differenza di quota. In definitiva quindi l'operazione che noi facciamo è una misura della differenza di potenziale tra le vasche.
Ovviamente non è comodo misurare i dislivelli tra tutte le vasche. E' infatti più semplice misurare per tutte le vasche la differenza di potenziale rispetto ad un'unica quota posta convenzionalmente come zero (generalmente il livello del mare, ma volendo qualsiasi altro punto di riferimento è ugualmente accettabile) e assumere tale differenza di potenziale come un valore di potenziale assoluto assegnato convenzionalmente a ciascuna vasca.

In tal modo quando sarà necessario potremmo sempre calcolare la differenza di potenziale tra due vasche utilizzando il loro potenziale calcolato rispetto ad un medesimo punto di riferimento. Si noti infatti che, cambiando il punto di riferimento (la quota assunta convenzionalmente come zero), i dislivelli non mutano e le differenze di potenziale rimangono inalterate.

Per fare un altro esempio relativamente a quest’ultimo punto, pensiamo all’altezza dei rilievi montuosi. Quando diciamo che l’Everest è alto 8848 m in realtà non diamo la sua altezza assoluta, ma la sua altezza relativa rispetto al livello del mare che abbiamo scelto come zero. Abbiamo cioè arbitrariamente fissato la quota del livello del mare pari a 0 metri.

Cambiando la posizione dello zero, ad esempio ponendola in corrispondenza della Fossa delle Marianne, cambiano tutte le quote (ad esempio ora L’Everest è alto 19749 m), ma rimangono immutati i dislivelli (ad esempio la differenza di quota tra l’Everest ed il Monte Bianco rimane di 4038 m)

Dunque, visto che la scelta arbitraria dello zero lascia invariati i dislivelli e per non dover effettuare tutte le misurazioni di differenza di potenziale elettrico tra tutte le possibili coppie di semicelle, è stata arbitrariamente scelta una semicella alla quale è stato convenzionalmente assegnato potenziale zero. Poiché la differenza di potenziale varia con la temperatura e la concentrazione dei reagenti, si è inoltre convenzionalmente deciso di effettuare le misure alla temperatura di $25°C$ e con le specie chimiche alla concentrazione 1M (nel caso di gas pressione parziale di 1 *atm*).

17.4.1 Elettrodo standard ad idrogeno

La semicella assunta come elettrodo di riferimento è costituita dalla coppia redox H^+/H_2 ed è nota come **elettrodo normale o standard ad idrogeno** (*Standard Hydrogen Electrode* – **SHE**)
Il potenziale di una semicella in condizioni standard è detto **potenziale standard E°**.
Dunque per definizione il potenziale standard dell'elettrodo normale ad idrogeno è pari a 0 V

$$E^o_{H^+/H_2} = 0\ V$$

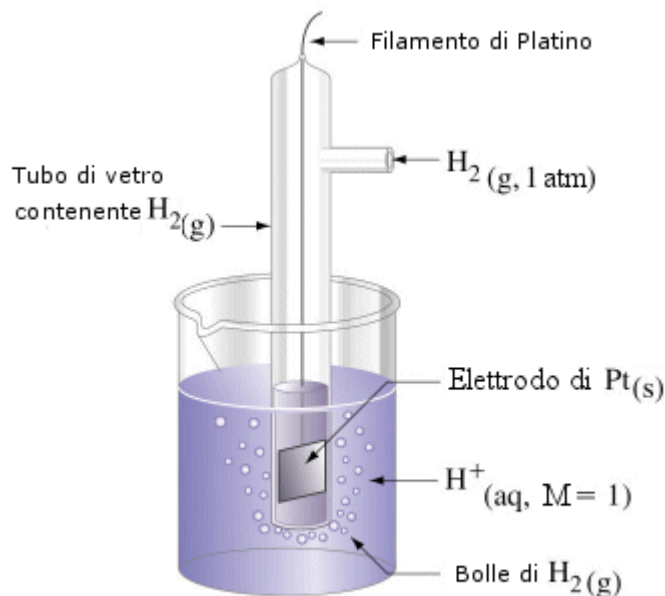
Tale semicella viene realizzata immergendo un conduttore inerte (in genere platino) in una soluzione 1 M di ioni H^+ (si utilizza una soluzione 1 N di un acido forte). All'interno della soluzione viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm, in modo che vada a raccogliersi all'interno di una campana di vetro rovesciata in cui è ospitato l'elettrodo.

Elettrodo Standard ad Idrogeno

Si conviene quindi che la differenza di potenziale tra due semicelle, per definizione sempre positiva (**$\Delta E° = E°_{cella}$ = fem della pila ≥ 0**), sia pari alla differenza tra il potenziale del catodo ed il potenziale dell'anodo

$$\Delta E^o = E^o_{cat} - E^o_{an}$$

In questo modo il catodo viene ad assumere sempre potenziale maggiore dell'anodo

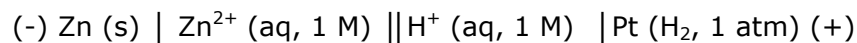
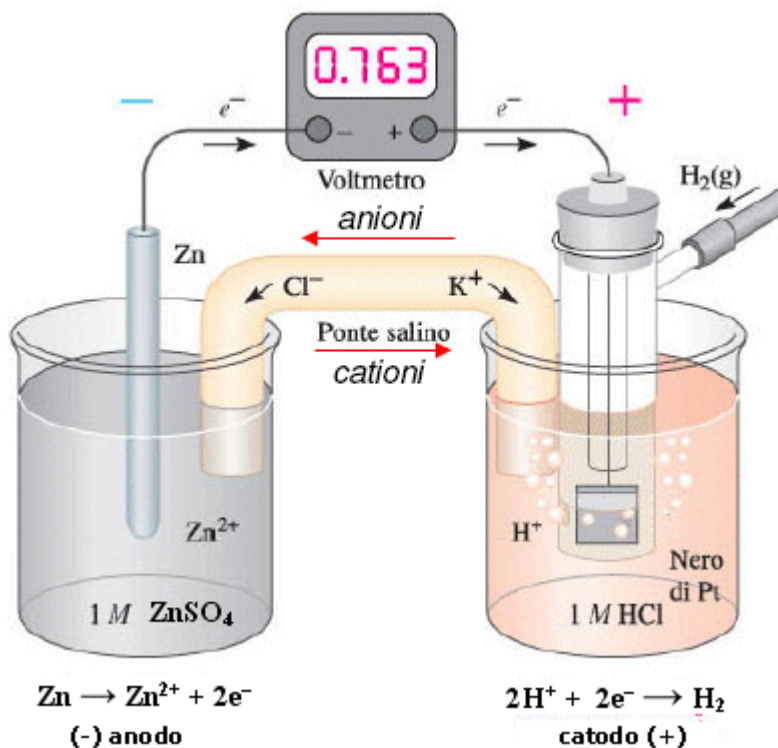
$$E^o_{cat} > E^o_{an}$$

Ciò implica che:

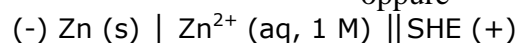
- se una semicella in condizioni standard, collegata all'elettrodo normale ad Idrogeno, si comporta come un catodo (si riduce rispetto all'idrogeno che si ossida), essa deve avere un potenziale superiore a quello dell'idrogeno e quindi positivo
- se una semicella in condizioni standard, collegata all'elettrodo normale ad Idrogeno, si comporta come un anodo (si ossida rispetto all'idrogeno che si riduce), essa deve avere un potenziale inferiore a quello dell'idrogeno e quindi negativo
- più elevato è il potenziale di una semicella e maggiore è la sua tendenza a dare una reazione di riduzione. Per questo motivo i potenziali di semicella così ottenuti si definiscono **potenziali standard di riduzione**.

17.4.2 Potenziali standard di riduzione

L'elettrodo ad idrogeno può quindi funzionare, a seconda delle coppie redox con cui viene messo in contatto, sia come anodo che come catodo (naturalmente ciò vale anche per qualsiasi altra coppia redox, che può ridursi o ossidarsi a seconda dei casi).
Deve comunque essere chiaro che il potenziale di una certa semicella non è un potenziale assoluto, ma una differenza di potenziale con l'elettrodo normale ad idrogeno. Tali potenziali misurano la tendenza di una certa semicella a dare una reazione di riduzione rispetto all'elettrodo ad idrogeno.

Zinco vs SHE - Se ad esempio poniamo la coppia redox Zn^{2+}/Zn (in condizioni standard $[Zn^{2+}] = 1$ M) a contatto con l'elettrodo normale ad idrogeno, possiamo misurare una differenza di potenziale di $\Delta E° = 0.763\ V$.

(-) Zn (s) | Zn^{2+} (aq, 1 M) || H^+ (aq, 1 M) | Pt (H_2, 1 atm) (+)

oppure

(-) Zn (s) | Zn^{2+} (aq, 1 M) || SHE (+)

Poiché si osserva che lo zinco si ossida cedendo elettroni agli ioni H^+ che si riducono ad idrogeno gassoso (possiamo verificarlo osservando che, come conseguenza della diminuzione della concentrazione degli ioni H^+, il pH della soluzione catodica aumenta), lo zinco funge da anodo mentre l'idrogeno da catodo.
Si avrà dunque

$$\Delta E^o = E^o_{cat} - E^o_{an} = E^o_{H^+/H_2} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0,763\ V$$

ed essendo per definizione $E^o_{H^+/H_2} = 0\ V$

$$E^o_{H^+/H_2} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0,763\ V$$

e quindi

$$E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763\ V$$

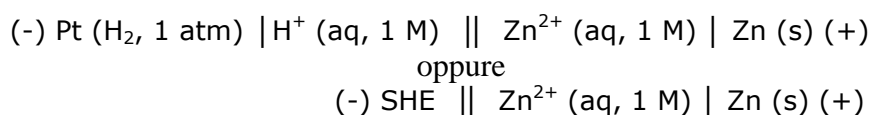
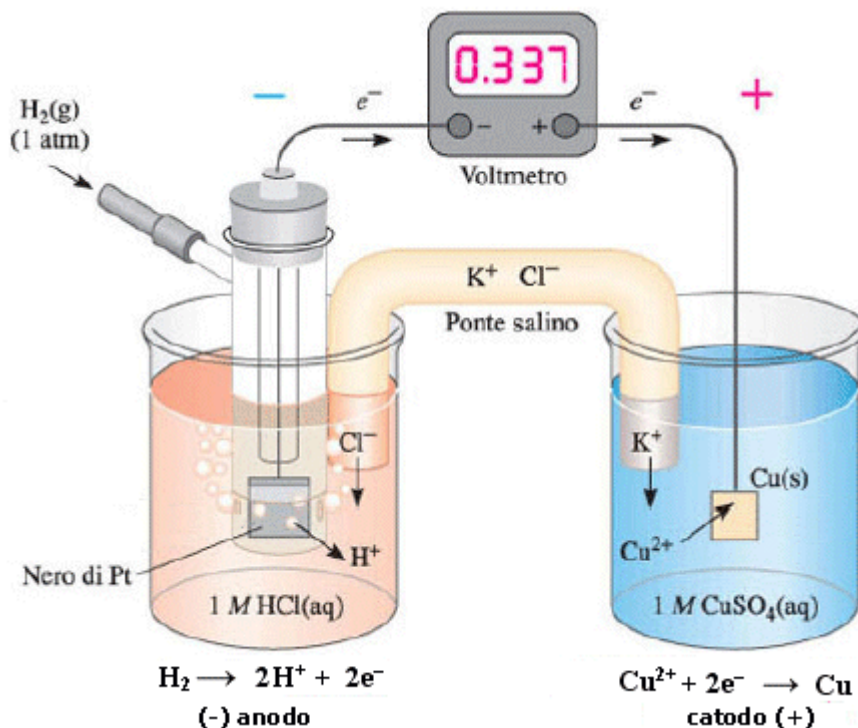
Il segno negativo ci informa che rispetto all'idrogeno la reazione di riduzione non è spontanea.

Tutte le semicelle che in condizioni standard si ossidano rispetto a all’elettrodo normale ad idrogeno assumono potenziali standard di riduzione negativi. Più basso è il potenziale di riduzione di una coppia redox e maggiore è la sua tendenza ad ossidarsi

Rame vs SHE - Se invece poniamo la coppia redox Cu^{2+}/Cu a contatto con l'elettrodo ad idrogeno, possiamo misurare una differenza di potenziale di 0,337 V.

(-) Pt (H_2, 1 atm) | H^+ (aq, 1 M) || Zn^{2+} (aq, 1 M) | Zn (s) (+)

oppure

(-) SHE || Zn^{2+} (aq, 1 M) | Zn (s) (+)

Poiché in questo caso è l'idrogeno che si ossida cedendo elettroni al rame (possiamo verificarlo osservando che, come conseguenza dell’aumento della concentrazione degli ioni H^+, il pH della soluzione anodica diminuisce), l'idrogeno funge da anodo mentre il rame da catodo.

Si avrà dunque

$$\Delta E^o = E^o_{cat} - E^o_{an} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{H^+/H_2} = 0,337\ V$$

ed essendo per definizione $E^o_{H^+/H_2} = 0\ V$

$$E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{H^+/H_2} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - 0 = 0,337\ V$$

e quindi

$$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337\ V$$

Il segno positivo ci informa che rispetto all'idrogeno la reazione di riduzione è spontanea.

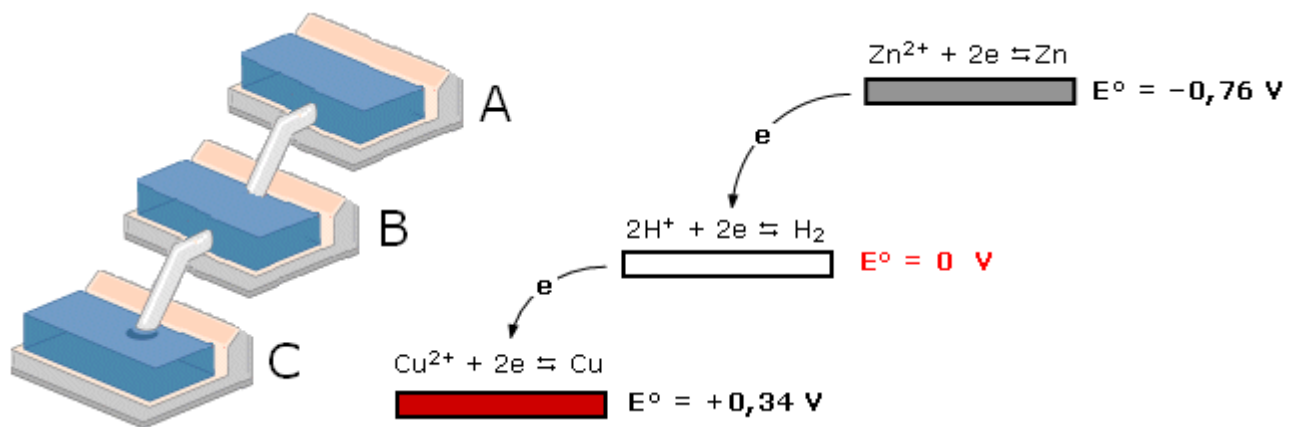
Tutte le semicelle che in condizioni standard si riducono rispetto a all'elettrodo normale ad idrogeno assumono potenziali standard di riduzione positivi. Più elevato è il potenziale di riduzione di una coppia redox e maggiore è la sua tendenza a ridursi

17.4.3 Serie elettrochimica

Allo stesso modo è possibile misurare i potenziali standard di molte altre coppie redox. Le coppie redox vengono poi ordinate per potenziali standard di riduzione decrescenti in una tabella detta **serie elettrochimica**. Nella serie elettrochimica le coppie redox compaiono, come da convenzione, scritte nel senso della reazione di riduzione e i valori di potenziale associati a ciascuna coppia redox devono essere quindi interpretati come *potenziali standard di riduzione*.

Serie Elettrochimica (Potenziali standard di riduzione)	
Semireazioni di riduzione	**E° (V)**
F_2 + 2e- = $2F^-$	2.87
Au^+ + e- = Au	1.68
MnO_4^- + $8H^+$ + 5e- = Mn^{2+} + $4H_2O$	1.51
Cl2 + 2e- = $2Cl^-$	1.36
O_2 + $4H^+$ + 4e- = $2H_2O$	1.229
$Br_{2(l)}$ + 2e- = $2Br^-$	1.065
NO_3^- + $4H^+$ + 3e- = NO + $2H_2O$	0.96
Ag^+ + e- = Ag	0.799
Hg_2^{2+} + 2e- = 2Hg	0.789
Fe^{3+} + e- = Fe^{2+}	0.771
I_2 + 2e- = $2I^-$	0.536
Cu^+ + e- = Cu	0.521
Cu^{2+} +2 e- = Cu	0.337
$2H^+$ + 2e- = H_2	**0,000**
Pb^{2+} + 2e- = Pb	-0.126
Sn^{2+} + 2e- = Sn	-0.136
Ni^{2+} + 2e- = Ni	-0.25
Cd^{2+} + 2e- = Cd	-0.403
Fe^{2+} + 2e- = Fe	-0.44
Cr^{3+} + 3e- = Cr	-0.74
Zn^{2+} + 2e- = Zn	-0.763
Mn^{2+} + 2e- = Mn	-1.18
Al^{3+} + 3e- = Al	-1.66
Mg^{2+} + 2e- = Mg	-2.37
Na^+ + e- = Na	-2.711
Ba^{2+} + 2e- = Ba	-2.900
K^+ + e- = K	-2.925
Li^+ + e- = Li	-3.045

In tal modo il confronto dei valori tabulati ci indica qual è il senso spontaneo della reazione tra due coppie redox, infatti la coppia redox che presenta un potenziale standard di riduzione più elevato presenta anche la maggior tendenza a ridursi.

Riprendendo l'analogia con le vasche d'acqua possiamo pensare alle semicelle come tante vasche ad altezze diverse. Come l'acqua scende spontaneamente da una vasca più alta ad una più bassa così gli elettroni si muovono spontaneamente da una semicella a potenziale di riduzione minore verso uno a potenziale maggiore.
Si noti come in questa analogia la semicella "più elevata" sia quella a potenziale inferiore come conseguenza della scelta arbitraria e convenzionale di definire la differenza di potenziale (fem) come E_{catodo} - E_{anodo}. Se avessimo deciso di definire il potenziale di cella (fem) come E_{anodo} - E_{catodo} tutti i segni della serie elettrochimica sarebbero stati opposti (avremmo misurato dei potenziali di ossidazione) e la semicella "più elevata" avrebbe avuto il potenziale maggiore. Tuttavia, convenzionalmente, il verso della **corrente elettrica** è opposto a quello degli elettroni. Quindi la corrente elettrica fluisce spontaneamente dall'elettrodo a potenziale maggiore (il catodo) verso quello a potenziale minore (l'anodo).

Prese dunque in considerazione due coppie redox, quella a potenziale più elevato subirà la riduzione e fungerà da catodo, mentre quella a potenziale minore subirà l'ossidazione e fungerà da anodo.
La forza elettromotrice ($E°_{cella}$) della pila così costruita potrà essere prevista calcolando la differenza tra il potenziale standard di riduzione del catodo e quello dell'anodo

$$fem = E°_{catodo} - E°_{anodo}$$

Ad esempio la forza elettromotrice della pila Daniell è

$$fem = \Delta E^o = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = +0,34 - (-0,76) = 1,1V$$

Naturalmente tale calcolo è possibile anche quando i potenziali standard di due coppie redox sono entrambi positivi o entrambi negativi.

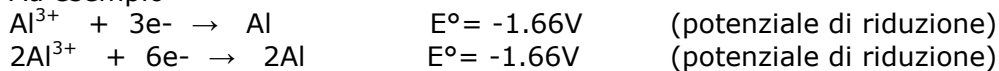
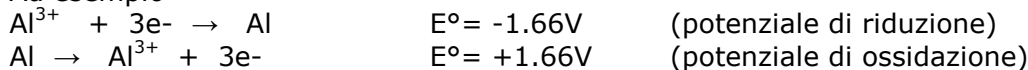
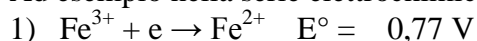
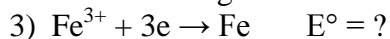
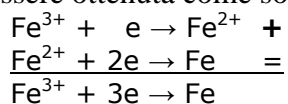
Ad esempio se costruiamo una pila con la coppia redox Zn^{2+}/Zn (E° = - 0,76 V) e Ba^{2+}/Ba (E° = - 2,90 *V*), in questo caso lo zinco, che presenta potenziale maggiore si riduce e funge da catodo, mentre il bario, a potenziale minore, si ossida e funge da anodo.
La forza elettromotrice di tale pila sarà

$$fem = \Delta E^o = E^o_{Zn^{2+}/Zn} - E^o_{Ba^{2+}/Ba} = -0,76 - (-2,90) = 2,14V$$

Si tenga presente che i potenziali di riduzione riportati nella serie elettrochimica ci permettono, in generale, di fare delle previsioni sulla spontaneità delle reazioni redox. A parità di concentrazione (ricordiamo infatti che il potenziale varia con la concentrazione) ciascuna coppia redox tende ad ossidare le coppie redox a potenziale inferiore, mentre viene ossidata dalle coppie redox a potenziale maggiore.

Ad esempio tutti i metalli che presentano un potenziale di riduzione inferiore a quello dell'idrogeno (e quindi negativo), vengono ossidati (corrosi) da soluzioni 1N di acidi forti.
Quindi mentre il ferro ($E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44\ V$), il cromo ($E^o_{Cr^{2+}/Cr} = -0,912\ V$) etc vengono attaccati dagli acidi forti concentrati, l'oro ($E^o_{Au^+/Au} = +1,69\ V$) e l'argento ($E^o_{Ag^+/Ag} = +0,80\ V$) rimangono inalterati.

17.4.4 Proprietà dei potenziali di riduzione E°

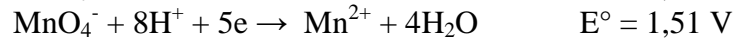
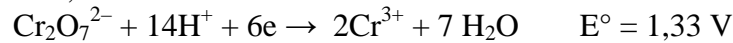
1) I potenziali di riduzione riportati nella serie elettrochimica misurano la tendenza della reazione ad avvenire e sono indipendenti dal numero di elettroni scambiati durante la reazione, quindi rimangono uguali anche quando tutti i coefficienti vengono moltiplicati per uno stesso numero. Il potenziale di riduzione è una proprietà intensiva (il suo valore non dipende dalla quantità di materia considerata).
Ad esempio
Al^{3+} + 3e- → Al   E°= -1.66V   (potenziale di riduzione)
$2Al^{3+}$ + 6e- → 2Al   E°= -1.66V   (potenziale di riduzione)

2) I potenziali di riduzione cambiano di segno quando la reazione avviene nel verso opposto. In altre parole, cambiando di segno un potenziale di riduzione, otteniamo un potenziale di ossidazione, che descrive ovviamente la semireazione opposta a quella di riduzione
Ad esempio
Al^{3+} + 3e- → Al   E°= -1.66V   (potenziale di riduzione)
Al → Al^{3+} + 3e-   E°= +1.66V   (potenziale di ossidazione)

3) Il potenziale di riduzione di una semireazione ottenuta come somma di altre due semireazioni di riduzione non è la semplice somma dei potenziali delle semireazioni sommate. I potenziali sono infatti sempre riferiti ad un singolo elettrone. È tuttavia possibile combinare opportunamente i potenziali di riduzione per ottenere valori relativi a semireazioni che non compaiono nella serie elettrochimica.
Ad esempio nella serie elettrochimica si trovano i potenziali delle seguenti due semireazioni
1) Fe^{3+} + e → Fe^{2+} E° = 0,77 V
2) Fe^{2+} + 2e → Fe   E° = – 0,44 V
mentre non è in genere tabulato, in quanto di difficile misura, il potenziale della seguente semireazione
3) Fe^{3+} + 3e → Fe   E° = ?
Tuttavia la terza semireazione può essere ottenuta come somma delle prime due

Fe^{3+} + e → Fe^{2+} +
Fe^{2+} + 2e → Fe =
Fe^{3+} + 3e → Fe

Possiamo allora calcolare il potenziale standard della terza semireazione sommando opportunamente i potenziali delle prime due.
Moltiplichiamo il potenziale di ciascuna delle prime due semireazione per il rispettivo numero di elettroni e poi sommiamo i risultati per ottenere il potenziale della terza, che risulta ovviamente anch'esso moltiplicato per il relativo numero di elettroni (3 elettroni).

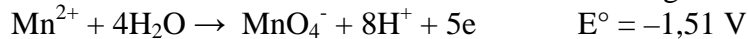
		E°	**n**	**nE°**
1ª reazione	Fe^{3+} + e → Fe^{2+}	0,77	1	+ 0,77
2ª reazione	Fe^{2+} + 2e → Fe	- 0,44	2	- 0,88
reazione complessiva	Fe^{3+} + 3e → Fe	x	3	- 0,11

Si calcola infine il potenziale riferito al singolo elettrone, che nel caso della terza semireazione vale

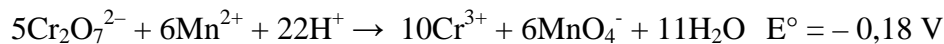
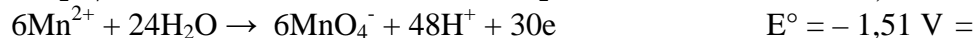
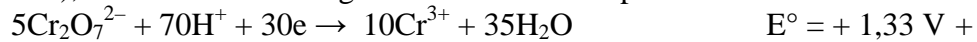
$$x = E^o_{Fe^{3+}/Fe} = \frac{-0,11}{3} = -0,037\ V$$

4) Sommando una semireazione di riduzione con una semireazione di ossidazione si ottiene una redox il cui potenziale risulta essere la semplice somma dei potenziali delle semireazioni utilizzate. Se il potenziale così ottenuto è positivo la redox risulta **spontanea**, se è negativo risulta **non spontanea**.
Consideriamo ad esempio le due semireazioni di riduzione relative alle coppie redox $E°_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$ =1,33 V e $E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ = 1,51 V

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad E° = 1{,}33\ V$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E° = 1{,}51\ V$$

Scriviamo la seconda come semireazione di ossidazione e cambiamo di segno al potenziale

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e \qquad E° = -1{,}51\ V$$

Dopo aver moltiplicato la prima per 5 e la seconda per 6 per bilanciare gli elettroni scambiati (ricordiamo che i potenziali rimangono uguali anche quando tutti i coefficienti vengono moltiplicati per uno stesso numero), sommiamole ed eseguiamo la somma dei potenziali

$$5Cr_2O_7^{2-} + 70H^+ + 30e \rightarrow 10Cr^{3+} + 35H_2O \qquad E° = +\,1{,}33\ V\ +$$
$$6Mn^{2+} + 24H_2O \rightarrow 6MnO_4^- + 48H^+ + 30e \qquad E° = -\,1{,}51\ V\ =$$

$$5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+ \rightarrow 10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O \qquad E° = -\,0{,}18\ V$$

Il potenziale ottenuto è negativo e dunque la reazione non è spontanea. Ovviamente sarà spontanea la reazione opposta la quale avrà potenziale pari a + 0,18 V

17.5 Equazione di Nernst

L'equazione di Nernst permette di calcolare il potenziale di una cella in condizioni di concentrazione diverse da quelle standard.
Per una generica coppia redox A_{ox}/A_{red}, per la quale la reazione di riduzione sia dunque

$$A_{ox} + ne^- \rightarrow A_{red}$$

L'equazione di Nernst vale

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$$

dove
E = potenziale in condizioni di concentrazione e temperatura non standard
E° = potenziale standard
R = costante dei gas (8,3145 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T = temperatura assoluta
n = numero di elettroni scambiati
F = Faraday = 96.485 Coulomb (carica portata da una mole di elettroni = $N_A \cdot Q_e = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}$)
ln = logaritmo neperiano o naturale (in base e = 2,7183)
$[A_{ox}]$ = concentrazione della specie ridotta (eventualmente elevata al proprio coeff. stechiometrico)
$[A_{red}]$ = concentrazione della specie ossidata (eventualmente elevata al proprio coeff. stechiometrico)

A temperatura di 25°C il rapporto $\frac{RT}{F}$ è una costante e trasformando il logaritmo neperiano in un logaritmo in base 10 (coefficiente di conversione 2,3026 → ln(a) = 2,3026 $\log_{10}$(a)), l'equazione diventa

$$E = E^o - \frac{0{,}05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$$

È facile verificare che in condizioni standard, poiché $[A_{ox}] = [A_{red}]$ = 1N, il logaritmo vale zero e quindi

$$E = E°$$

17.5.1 Potenziali dell'Idrogeno e dell'Ossigeno in funzione del pH

Il pH della soluzione può avere notevole influenza sul potenziale di un semielemento. Ciò avviene per tutti i semielementi nei cui equilibri compaiono ioni H^+ oppure OH^-. Di particolare interesse risulta la dipendenza dal pH dei potenziali dell'idrogeno e dell'ossigeno.

Idrogeno

La reazione di riduzione degli ioni H^+ presenti nelle soluzioni acquose può liberare idrogeno gassoso H_2 secondo la seguente semireazione

$$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2 \qquad E°(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$$

$$E = E^o - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = 0 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$E_{(H^+/H_2)} = -\frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} - 2\log_{10}[H^+]\right) = -\frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} + 2pH\right)$$

$$E_{(H^+/H_2)} = -0,05916 \cdot pH - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10}\left(p_{H_2}\right)$$

Se poi consideriamo una pressione parziale dell'Idrogeno pari ad 1 atm, essendo log 1 = 0, la relazione diventa

$$E_{(H^+/H_2)} = -0,05916 \cdot pH$$

Si tenga infine presente che per concentrazioni di ioni H^+ molto piccole (pH alti) l'eventuale formazione di H_2 appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni H^+. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione, equivalente a quella appena trattata, di riduzione delle molecole di acqua.

$$2H_2O + 2e \leftrightarrows H_2 + 2OH^- \qquad E°(H_2O/ H_2) = -0,828 \text{ V}$$

$$E = E^o - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = -0,828 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10}\left(p_{H_2} \cdot [OH^-]^2\right)$$

(si noti come la concentrazione dell'acqua, considerata costante, non compaia)

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,828 - \frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} + 2\log_{10}[OH^-]\right) = -0,828 - \frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} - 2pOH\right)$$

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,828 + 0,05916 \cdot pOH - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10}\left(p_{H_2}\right)$$

e, considerando una pressione parziale dell'Idrogeno pari ad 1 atm, la relazione diventa

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,828 + 0,05916 \cdot pOH$$

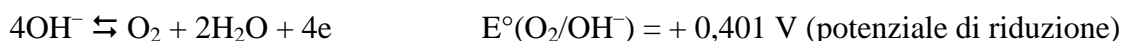
ed, essendo pOH = 14 – pH

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,828 + 0,05916 \cdot \left(14 - pH\right) = -0,05916 \cdot pH$$

la quale fornisce risultati identici alla precedente

Ossigeno

La reazione di ossidazione degli ioni OH^- presenti nelle soluzioni acquose può liberare ossigeno gassoso O_2 secondo la seguente semireazione

$$4OH^- \leftrightarrows O_2 + 2H_2O + 4e \qquad E°(O_2/OH^-) = +\,0,401 \text{ V (potenziale di riduzione)}$$

$$E = E^o - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = 0,401 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{[OH^-]^4}{p_{O_2}}$$

(si noti come la concentrazione dell'acqua, considerata costante, non compaia)

$$E_{\left(O_2/OH^-\right)} = 0,401 - \frac{0,05916}{4} \cdot \left(4\log_{10}[OH^-] - \log_{10} p_{O_2}\right) = 0,401 - \frac{0,05916}{4} \cdot \left(-4pOH - \log_{10} p_{O_2}\right)$$

$$E_{\left(O_2/OH^-\right)} = 0,401 + 0,05916 \cdot pOH + \frac{0,05916}{4} \cdot \log_{10}\left(p_{O_2}\right)$$

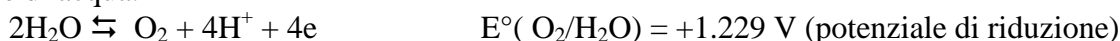
Se poi consideriamo una pressione parziale dell'Ossigeno pari ad 1 atm, essendo log 1 = 0, la relazione diventa

$$E_{\left(O_2/OH^-\right)} = 0,401 + 0,05916 \cdot pOH$$

ed, essendo pOH = 14 – pH

$$E_{\left(O_2/OH^-\right)} = 0,401 + 0,05916 \cdot \left(14 - pH\right) = 1,229 - 0,05916 \cdot pH$$

Si tenga infine presente che per concentrazioni di ioni OH^- molto piccole (pH bassi) l'eventuale formazione di O_2 appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni OH^-. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione, equivalente a quella appena trattata, di ossidazione delle molecole di acqua.

$2H_2O \leftrightarrows O_2 + 4H^+ + 4e$ E°(O_2/H_2O) = +1.229 V (potenziale di riduzione)

$$E = E^o - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = 1,229 - \frac{0,05916}{4} \cdot \log_{10} \left(\frac{1}{[H^+]^4 \cdot p_{O_2}} \right)$$

(si noti come la concentrazione dell'acqua, considerata costante, non compaia)

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - \frac{0,05916}{4} \cdot \left(-4\log_{10}[H^+] - \log_{10} p_{O_2}\right) = 1,229 - \frac{0,05916}{4} \cdot \left(4pH - \log_{10} p_{O_2}\right)$$

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \cdot pH + \frac{0,05916}{4} \cdot \log_{10}\left(p_{O_2}\right)$$

Se poi consideriamo una pressione parziale dell'Ossigeno pari ad 1 atm, la relazione diventa

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \cdot pH$$

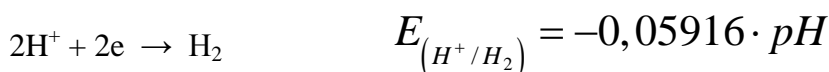
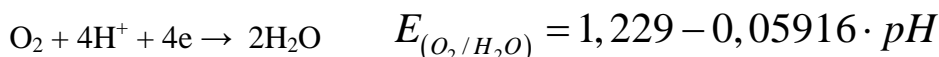
la quale fornisce risultati identici alla precedente

<u>Acqua (Ossigeno + Idrogeno)</u>

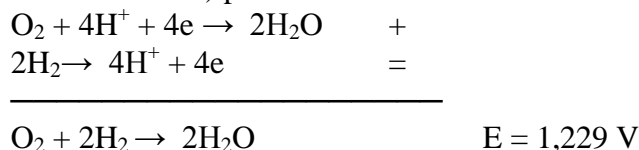
I potenziali di riduzione dell'Ossigeno e dell'Idrogeno presentano, come abbiamo appena visto, una medesima dipendenza dal pH, variando di 0,05916 V per ogni punto di pH. Di conseguenza la differenza tra i due potenziali, che corrisponde alla reazione di sintesi dell'acqua dai suoi elementi, risulta indipendente dal pH, presentando sempre il medesimo valore costante pari a 1,229 V.

Consideriamo infatti le due seguenti semireazioni di riduzione (con il potenziale espresso in funzione del pH ad 1 atm)

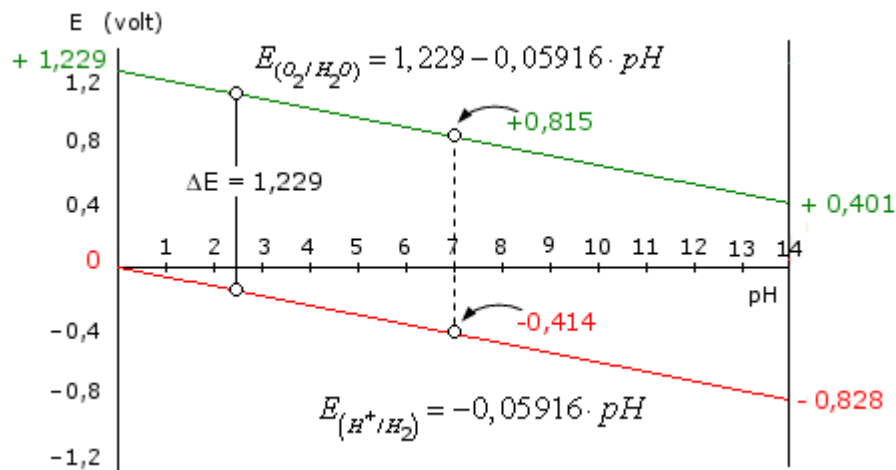
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ $\qquad E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \cdot pH$

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ $\qquad E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH$

Scriviamo la seconda come semireazione di ossidazione e sommiamole (dopo aver moltiplicato per 2 la seconda per bilanciare gli elettroni scambiati) per ottenere la reazione redox di sintesi dell'acqua

$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ +
$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e$ =

$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ E = 1,229 V

Il potenziale della reazione complessiva si ottiene sommando il potenziale di riduzione della prima al potenziale di riduzione della seconda cambiato di segno (essendo scritta come una ossidazione)

$$\Delta E = E_{(O_2/H_2O)} - E_{\left(H^+/H_2\right)} = \left(1,229 - 0,05916 \cdot pH\right) - \left(-0,05916 \cdot pH\right) = 1,229\ V$$

La reazione di sintesi dell'acqua presenta dunque un potenziale costante di 1,229 V, indipendente dal pH della soluzione.
Si noti infatti che i potenziali di riduzioni delle due semireazioni, espressi in funzione del pH ad 1 atm, vengono entrambi descritti da una relazione lineare (retta) in funzione del pH. Le due rette presentano la medesima pendenza pari a – 0,05916 e sono dunque parallele. La differenza tra i valori delle ordinate (ΔE) per una medesima ascissa (pH) rimane costante.

Esempio
Calcolare la fem a 25°C della pila costruita utilizzando i seguenti due elettrodi
Pt|H_2(g, 1 atm)|H^+ (aq, pH = 4)
Ag(s) | Ag^+ (aq, 0.025 M) E°(Ag^+/Ag) = +0.799 V
e scrivere la reazione complessiva ed il diagramma di cella

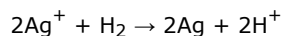
Calcoliamo il potenziale di riduzione dell'elettrodo ad idrogeno a pH = 4 ed 1 atm

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH = -0,05916 \times 4 = -0,237\ V$$

Calcoliamo il potenziale di riduzione della coppia redox Ag^+ /Ag

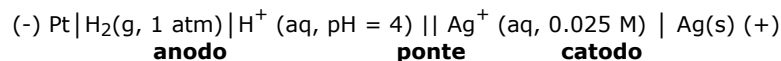
$$E_{\left(Ag^+/Ag\right)} = E^o_{\left(Ag^+/Ag\right)} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{[Ag]}{[Ag^+]} = 0,799 - \frac{0,05916}{1} \cdot \log_{10}\left(\frac{1}{0,025}\right) = 0,704\ V$$

L'elettrodo di argento presenta potenziale di riduzione maggiore e funge da catodo $Ag^+ + e \rightarrow Ag$
L'elettrodo di idrogeno presenta il potenziale inferiore e funge da anodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$
La reazione redox complessiva sarà pertanto

$$2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$$

la fem della pila è

$$E_{cat} - E_{an} = 0,704 - (0,237) = +\ 0,941\ V$$

Il diagramma di cella è

(-) Pt|H_2(g, 1 atm)|H^+ (aq, pH = 4) || Ag^+ (aq, 0.025 M) | Ag(s) (+)
anodo **ponte** **catodo**

17.6 Applicazioni dell'equazione di Nernst

L'equazione di Nernst dimostra come il potenziale di una semicella dipenda dalla concentrazione delle specie chimiche coinvolte nella sua semireazione.

17.6.1 Pile a concentrazione

Se dunque una medesima semicella può presentare potenziali diversi in funzione della sua concentrazione, sarà possibile costruire una pila che utilizzi due semielementi identici (stessa coppia redox) che differiscano tra loro solo per la concentrazione. Tali celle sono dette pile a concentrazione.
Consideriamo ad esempio i seguenti due elettrodi

1) $Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+\ (aq, 1\ M)$
2) $Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+\ (aq, 10^{-3}\ M)$

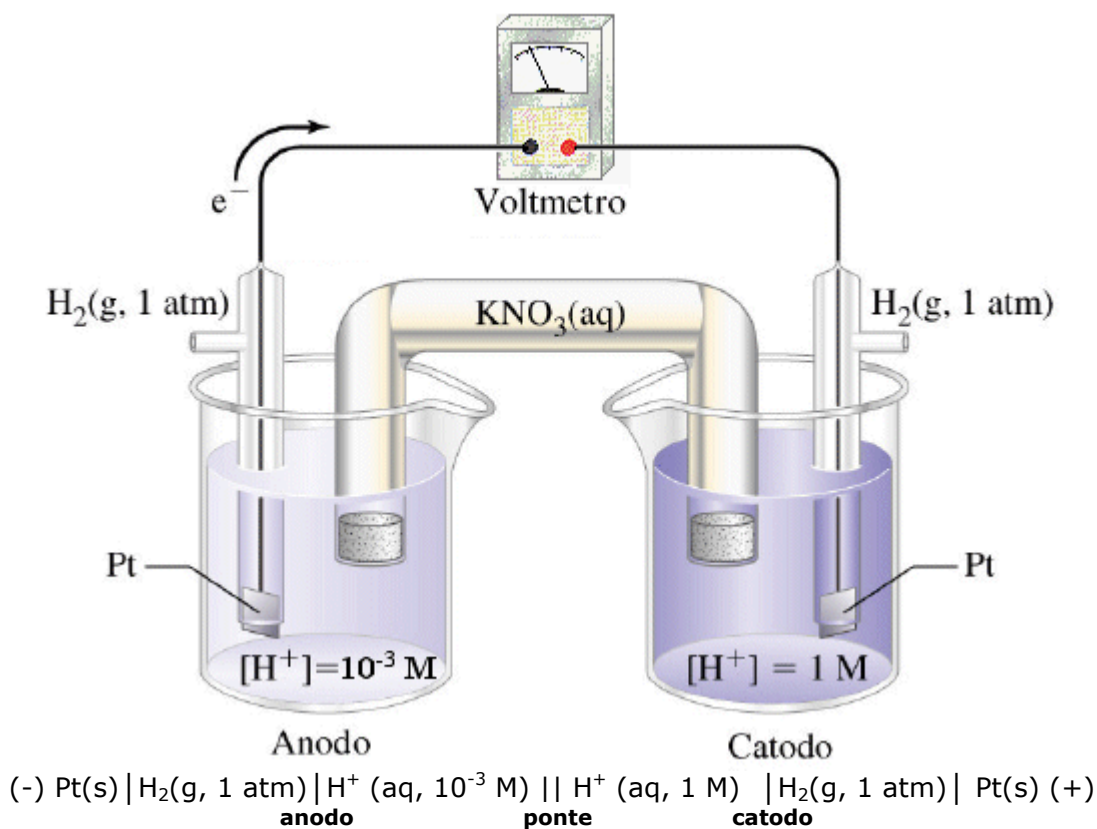
Il primo è l'elettrodo standard ad idrogeno e presenta quindi, per definizione, potenziale pari a 0 V
Il secondo, più diluito, con una $[H^+] = 10^{-3}$ M e dunque un pH = 3, presenta potenziale pari a

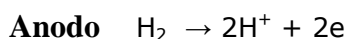
$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH = -0,05916 \cdot 3 = -0,177\ V$$

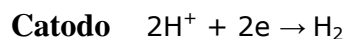
Se colleghiamo i due elettrodi otteniamo una pila a concentrazione in cui l'elettrodo più diluito farà da anodo (potenziale inferiore E = -0,177 V) e l'elettrodo più concentrato fungerà da catodo (potenziale più elevato E = 0 V).
La forza elettromotrice della pila sarà

$$fem. = E_{cat} - E_{an} = 0 - (-0,177) = 0,177\ V$$

$(-)\ Pt(s)|H_2(g, 1\ atm)|H^+\ (aq, 10^{-3}\ M)\ ||\ H^+\ (aq, 1\ M)\ |H_2(g, 1\ atm)|\ Pt(s)\ (+)$

anodo **ponte** **catodo**

Si noti come all'anodo la semireazione di ossidazione faccia aumentare la concentrazione degli ioni H^+

Anodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

mentre al catodo la semireazione di riduzione faccia diminuire la concentrazione degli ioni H^+

Catodo $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

La pila lavora fino a quando le concentrazioni degli ioni H^+ nelle due semicelle non saranno uguali. A questo punto anche i potenziali delle due semicelle avranno lo stesso valore e la differenza di potenziale sarà nulla (pila scarica).

Se applichiamo l'equazione di Nernst all'intera pila possiamo infine verificare come la fem (ΔE) di una pila a concentrazione non dipenda dal potenziale standard E° delle due semicelle (e quindi non dipende dalla coppia redox scelta), ma solo dal rapporto delle concentrazioni

$$fem = \Delta E = E_{cat} - E_{an} = \left(E^0_{H^+/H_2} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2_{(\uparrow)}} \right) - \left(E^0_{H^+/H_2} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2_{(\downarrow)}} \right)$$

$$fem = \Delta E = 0,05916 \cdot \log_{10} \frac{[H^+]_{(\uparrow)}}{[H^+]_{(\downarrow)}} = 0,05916 \cdot \log_{10} \frac{1M}{10^{-3}M} = 0,177\ V$$

dove i pedici (↑) e (↓) indicano rispettivamente la soluzione più concentrata e quella più diluita La relazione è indipendente dagli E° che, essendo uguali per i due semielementi, si elidono.

Nell'esempio appena visto, gli ioni H^+ rappresentavano la specie ossidata della coppia redox H^+/H_2 e l'elettrodo più concentrato presenta il potenziale maggiore e funge da catodo.

È semplice tuttavia verificare che in una pila a concentrazione:
- se cambiano le concentrazioni della specie ossidata la semicella più concentrata funge da catodo
- se cambiano le concentrazioni della specie ridotta la semicella più concentrata funge da anodo

Esempio
Calcolare la forza elettromotrice della pila a concentrazione che utilizza i seguenti due elettrodi

1) Pt(s) | Cl_2(g, 1 atm) | Cl^- (aq, 10^{-1}M)
2) Pt(s) | Cl_2(g, 1 atm) | Cl^- (aq, 10^{-3}M)

e scrivere il diagramma di cella

Applichiamo l'equazione di Nernst al primo elettrodo (più concentrato)

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^o_{Cl_2/Cl^-} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{\left[Cl^-\right]^2}{p_{Cl_2}} = E^o_{Cl_2/Cl^-} - 0,05916 \cdot \log_{10} \frac{10^{-1}}{1} = E^o_{Cl_2/Cl^-} + 0,0592\ V$$

Applichiamo l'equazione di Nernst al secondo elettrodo (più diluito)

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^o_{Cl_2/Cl^-} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{\left[Cl^-\right]^2}{p_{Cl_2}} = E^o_{Cl_2/Cl^-} - 0,05916 \cdot \log_{10} \frac{10^{-3}}{1} = E^o_{Cl_2/Cl^-} + 0,1775\ V$$

Il secondo elettrodo aumenta il suo potenziale in misura maggiore del primo (0,1775 V contro 0,0592 V) rispetto al potenziale standard E° (che ovviamente è uguale in entrambi gli elettrodi).
Il secondo elettrodo fungerà quindi da catodo (potenziale più elevato), mentre il primo fungerà da anodo (potenziale più basso) e la fem della pila sarà fem = 0,1775 – 0,0592 = 0,1183 V
Il diagramma di cella è

(-) Pt(s) | Cl_2(g, 1 atm) | Cl^- (aq, 10^{-1}M) || Cl^- (aq, 10^{-3}M) | Cl_2(g, 1 atm) | Pt(s) (+)
anodo **ponte** **catodo**

17.6.2 Analisi potenziometriche

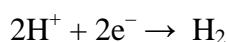
Poiché, come abbiamo visto, il potenziale di una cella elettrochimica è legato alle concentrazioni delle specie coinvolte nelle reazioni agli elettrodi; è evidente che la misura del potenziale di una pila (misura potenziometrica), attraverso l'utilizzo di opportuni elettrodi, può essere utilizzata per la determinazione delle concentrazioni delle specie in soluzione. Questo approccio è particolarmente utile quando si tratta di determinare concentrazioni particolarmente basse, come nel caso della misura del pH o della

solubilità di sali poco solubili, in quanto la risposta dei potenziali della cella alle variazioni di concentrazione è estremamente sensibile.
La **potenziometria** è dunque una pratica analitica che si basa sulla misura della differenza di potenziale di una cella galvanica in condizione di assenza di corrente al fine di determinare concentrazioni incognite.
La strumentazione utilizzata in potenziometria prevede

- un **elettrodo di riferimento**, il cui potenziale deve essere noto, costante nel tempo e indipendente dalla composizione della soluzione contenente l'analita in cui è immerso e la cui concentrazione si vuole misurare
- un **elettrodo di lavoro** (o *elettrodo indicatore*), la cui risposta dipende dalla concentrazione dell'analita da testare
- un dispositivo per la misura del potenziale o **potenziometro**

A) Piaccametro e calcolo Ka

Il piaccametro (o pH-metro) è un importante esempio di strumento potenziometrico per la determinazione della concentrazione degli ioni H^+, e quindi del pH, di una soluzione. Esso si basa sulla semireazione

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

in quanto il potenziale di un elettrodo basato su di essa è funzione della $[H^+]$ e quindi del pH. Come abbiamo infatti già visto, applicando l'equazione di Nernst alla coppia redox H^+/H_2, si ottiene

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = E^o_{\left(H^+/H_2\right)} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = 0 - \frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} - 2\log_{10}[H^+]\right)$$

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -\frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10} p_{H_2} - 2pH\right)$$

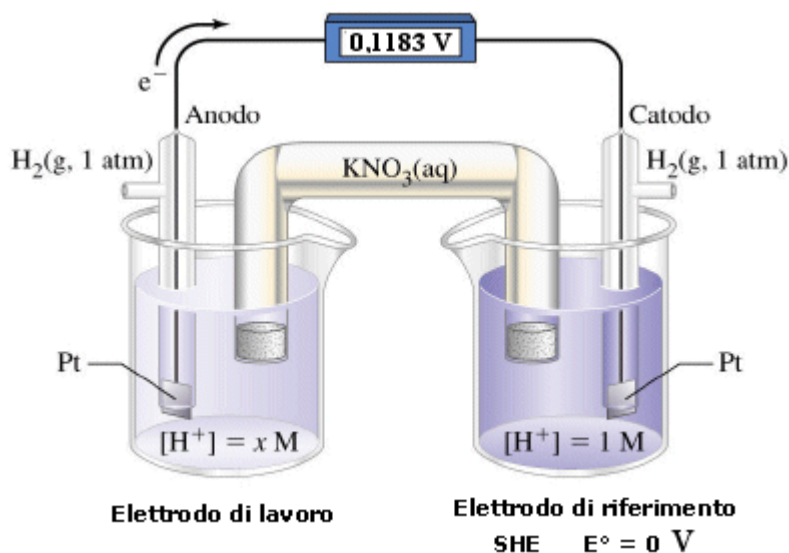
$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10}\left(p_{H_2}\right)$$

Se poi consideriamo una pressione parziale dell'Idrogeno pari ad 1 atm, essendo log 1 = 0, le relazioni tra il potenziale di cella e la $[H^+]$ e ed il pH diventano

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = 0,05916 \cdot \log_{10}[H^+] \qquad \text{e} \qquad E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH$$

Sarà dunque sufficiente effettuare una misurazione del potenziale di una semicella ad idrogeno alla pressione di una atmosfera, collegandola ad una semicella di riferimento a potenziale noto, per calcolarne $[H^+]$ e pH incognito.

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E\left(H^+/H_2\right)}{0,05916}} \qquad \text{e} \qquad pH = -\frac{E_{\left(H^+/H_2\right)}}{0,05916}$$

Si consideri, ad esempio, la seguente pila a concentrazione, costituita da una semicella contenente una soluzione a concentrazione incognita di ioni H^+ (*elettrodo di lavoro*), collegata ad un elettrodo standard ad idrogeno o SHE (*elettrodo di riferimento*) che funge, in questo caso, da catodo e si supponga di misurare una differenza di potenziale di 0,1183 V

La fem così misurata è pari alla differenza tra il il potenziale noto dell'elettrodo di riferimento (E_{rif}), che funge da catodo, ed il potenziale incognito dell'elettrodo di lavoro che contiene l'analita (E_{test}) e che funge da anodo

$$\Delta E = E_{rif} - E_{test}$$

e quindi

$$E_{test} = E_{rif} - \Delta E = 0 - 0{,}1183 = -0{,}1183 \text{ V}$$

Noto il potenziale della semicella da testare, possiamo calcolare la $[H^+]$ incognita

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E_{test}}{0{,}05916}} = 10^{\frac{-0{,}1183}{0{,}05916}} = 10^{-2}\,M$$

Si tenga tuttavia presente che, nella pratica, l'elettrodo ad idrogeno risulta scomodo da utilizzare per la misura del pH. Per questo motivo i piaccametri si basano su altri elettrodi di riferimento (elettrodo a vetro o "a membrana"), anche se il principio di funzionamento rimane ovviamente il medesimo.

Si tenga presente che se la semicella di lavoro da testare presenta un pH < 1 essa, avendo una concentrazione di ioni H^+ superiore alla semicella di riferimento, funzionerà come catodo e presenterà un potenziale positivo, maggiore dell'elettrodo di riferimento. In tal caso, comunque raro, avremo $\Delta E = E_{test} - E_{rif}$ e quindi

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E_{test}}{0{,}05916}} = 10^{\frac{E_{rif} + \Delta E}{0{,}05916}}$$

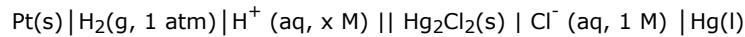
Tramite misure potenziometriche della concentrazione degli ioni H^+ è inoltre possibile, nota la concentrazione dell'acido debole in soluzione, effettuare stime della **costante di dissociazione acida** (Ka) degli acidi deboli. Dalla relazione semplificata che permette di calcolare la $[H^+]$ in una soluzione di un acido debole di concentrazione Ca

$$\left[H^+\right] = \sqrt{C_a \cdot K_a}$$

si ricava infatti

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]^2}{C_a}$$

Esempio 1
La fem della pila

Pt(s)│H_2(g, 1 atm)│H^+ (aq, x M) || Hg_2Cl_2(s) | Cl^- (aq, 1 M) │Hg(l)

a 25 °C è 0,6644 V. Il potenziale standard dell'elettrodo a calomelano è +0,283 V. Calcolare ill pH dell'elettrodo a concentrazione incognita

Poiché l'elettrodo di riferimento a calomelano (Hg_2Cl_2) si trova in condizioni standard (concentrazione 1 M e 25°C), il suo potenziale è proprio 0,238 V. La concentrazione incognita di ioni H^+ nell'elettrodo indicatore (elettrodo di lavoro) è

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E_{rif} - \Delta E}{0,05916}} = 10^{\frac{0,283-0,6644}{0,05916}} = 3,57 \cdot 10^{-7} M$$

ed il pH = $-\log_{10}(3,57\ 10^{-7})$ = 6,45

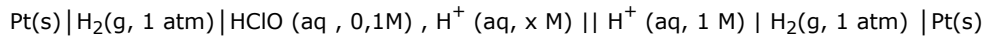
Il pH poteva essere calcolato direttamente notando che l'elettrodo indicatore è un elettrodo ad idrogeno con pressione parziale dell'idrogeno di 1 atm e con un potenziale pari a E_{lav} = E_{rif} – ΔE = 0,283 – 0,6644 = – 0,3814 V. In queste condizioni il potenziale della coppia redox H+/H2 è funzione del pH secondo la relazione

$$E(H^+/H_2) = -0,05916 \text{ pH}$$

da cui

$$pH = \frac{E_{\left(H^+/H_2\right)}}{-0,05916} = \frac{-0,3814}{-0,05916} = 6,45$$

Esempio 2
La fem della pila

Pt(s)│H_2(g, 1 atm)│HClO (aq , 0,1M) , H^+ (aq, x M) || H^+ (aq, 1 M) | H_2(g, 1 atm) │Pt(s)

è pari a 0,2521 V. Calcolare la costante di dissociazione acida Ka dell'acido ipocloroso HClO 0,1 M contenuto nell'elettrodo di lavoro che funge da anodo

L'elettrodo di riferimento che funge da catodo è un elettrodo standard ad idrogeno e dunque presenta E_{rif} = 0 V. La concentrazione degli ioni H^+ nell'elettrodo che contiene l'analita è

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E_{rif} - \Delta E}{0,05916}} = 10^{\frac{0-0,2521}{0,05916}} = 5,48 \cdot 10^{-5} M$$

La concentrazione degli ioni H^+ di una soluzione di un acido debole può essere calcolata con la seguente formula approssimata

$$\left[H^+\right] = \sqrt{C_{acido} \cdot K_a}$$

dalla quale possiamo esplicitare la Ka dell'acido debole

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]^2}{C_{acido}} = \frac{\left(5,48 \cdot 10^{-5}\right)}{0,1} = 3,0 \cdot 10^{-8}$$

Esempio 3
Il potenziale di un elettrodo ad idrogeno (p = 1 atm) immerso in una soluzione 0,1 M di un sale alcalino di un acido debole è di -0,5249 V. Calcolare la costante Ka dell'acido

Il potenziale dell'elettrodo di lavoro, contenente la soluzione del sale alcalino, è -0,5249 V. La concentrazione di ioni H^+ nella soluzione sarà quindi

$$\left[H^+\right] = 10^{\frac{E_{lav}}{0,05916}} = 10^{\frac{-0,5249}{0,05916}} = 1,34 \cdot 10^{-9} M$$

e la concentrazione degli ioni OH- sarà

$$\left[OH^-\right] = \frac{K_w}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-9}} = 7,46 \cdot 10^{-6} M$$

Il sale alcalino di un acido debole produce un idrolisi basica. La concentrazione degli ioni OH^- in soluzione può essere stimata con la formula approssimata

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{C_{sale} \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

dalla quale possiamo esplicitare la Ka dell'acido debole

$$K_a = \frac{C_{sale} \cdot K_w}{\left[OH^-\right]^2} = \frac{0,1 \cdot 10^{-14}}{\left(7,46 \cdot 10^{-6}\right)^2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Esempio 4
Il potenziale di un elettrodo ad idrogeno (p = 1 atm) immerso in una soluzione equimolare di acido nitroso e di un suo sale alcalino è di -0,1980 V. Calcolare la costante Ka dell'acido

L'elettrodo indicatore è un elettrodo ad idrogeno con pressione parziale dell'idrogeno di 1 atm e con un potenziale pari a -0,1980 V. In queste condizioni il potenziale della coppia redox H^+/H_2 è funzione del pH secondo la relazione

$$E(H^+/H_2) = -0{,}05916\ pH$$

da cui

$$pH = \frac{E_{\left(H^+/H_2\right)}}{-0{,}05916} = \frac{-0{,}1980}{-0{,}05916} = 3{,}347$$

La soluzione da analizzare contiene un acido debole ed un suo sale in egual concentrazione. Si tratta dunque di una soluzione tampone il cui pH = pKa. La Ka dell'acido nitroso sarà pertanto

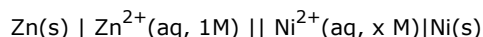
$$K_a = 10^{-pK} = 10^{-3{,}347} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$$

* * * * * * * * *

Calcolo concentrazione ioni in soluzione e Kps

Lo stesso principio, utilizzato per la determinazione della concentrazione degli ioni H^+, può essere usato per determinare la concentrazione incognita di qualsiasi specie costruendo una cella voltaica in cui la specie in questione partecipa alla semireazione di un elettrodo (elettrodo di lavoro) mentre l'altro è un elettrodo di riferimento a potenziale noto.

Esempio
Calcoliamo la concentrazione di Ni^{2+} nella seguente cella se la sua fem a 25°C è 0,34 V sapendo che E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V e E°(Ni^{2+}/Ni) = -0,23V

$$Zn(s)\ |\ Zn^{2+}(aq,\ 1M)\ ||\ Ni^{2+}(aq,\ x\ M)|Ni(s)$$

Scriviamo l'equazione di Nerst per l'intera cella

$$fem = E_{cella} = E_{cat} - E_{an} = (E^0_{Ni^{2+}/Ni} - E^0_{Zn^{2+}/Zn}) - \frac{0{,}05916}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

sostituiamo i valori

$$0{,}34 = \left[-0{,}23 - \left(-0{,}76\right)\right] - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\mathrm{Ni}^{2+}]}$$

esplicitiamo $[Ni^{2+}]$

$$\log\left[Ni^{2+}\right] = -\frac{0{,}38}{0{,}05916} = -6{,}423$$

$$\left[Ni^{2+}\right] = 10^{-6{,}423} = 3{,}77 \times 10^{-7}\ M$$

* * * * * * * * *

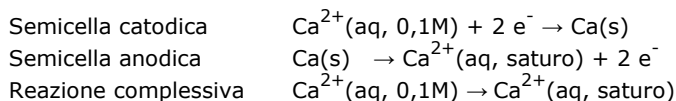
In modo analogo, la determinazione potenziometrica della concentrazione di uno ione implicato in un equilibrio di solubilità in una opportuna soluzione satura del sale poco solubile permette di risalire al **prodotto di solubilità K_{ps}**.

Esempio 1
La cella a concentrazione

$$(-)\ Ca(s)\ |\ Ca^{2+}(aq,\ x\ M,\ CaSO_4\ saturo)\ ||\ Ca^{2+}(aq,\ 0{,}1M)\ |\ Ca(s)\ (+)$$

presenta una fem = 0,0342 V. Calcolare il prodotto di solubilità Kps del solfato di calcio (si noti che, poiché cambiano le concentrazioni della specie ossidata (Ca^{2+}) la semicella più concentrata funge da catodo)

Le reazione sono

Semicella catodica	Ca^{2+}(aq, 0,1M) + 2 e^- → Ca(s)
Semicella anodica	Ca(s) → Ca^{2+}(aq, saturo) + 2 e^-
Reazione complessiva	Ca^{2+}(aq, 0,1M) → Ca^{2+}(aq, saturo)

In una pila a concentrazione il potenziale standard dell'intera cella è nullo $E°_{cella} = 0$ (essendo dato dalla differenza dei potenziali standard uguali dei due elettrodi). Scriviamo l'equazione di Nernst per esprimere il potenziale in condizioni non standard dell'intera cella

$$E_{cella} = E^o_{cella} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{\left[Ca^{2+}\right]_{saturo}}{\left[Ca^{2+}\right]_{0,1M}}$$

sostituiamo i valori

$$0,0342 = 0 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{\left[Ca^{2+}\right]_{saturo}}{0,1} = -\frac{0,05916}{2} \cdot \left(\log_{10}\left[Ca^{2+}\right]_{saturo} + 1\right)$$

esplicitiamo la $[Ca^{2+}]_{saturo}$

$$\left[Ca^{2+}\right] = 10^{\frac{2\cdot(0,0342)}{-0,05916} - 1} = 7,0 \cdot 10^{-3} M$$

Poiché infine nella soluzione satura di $CaSO_4$ abbiamo che $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, possiamo calcolare Kps

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (7,0\ 10^{-3})\ (7,0\ 10^{-3}) = 4,9\ 10^{-5}$$

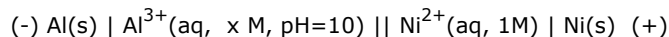
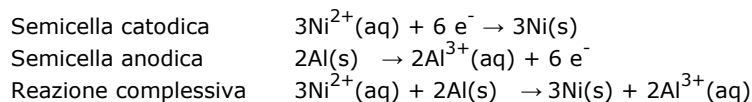
Esempio 2

Una cella galvanica è costituita da un elettrodo di Nichel metallico immerso in una soluzione $[Ni^{2+}] = 1$ M e da un elettrodo di Alluminio metallico immerso in una soluzione $[Al^{3+}] = 1$ M. Alla semicella di Alluminio viene aggiunto NaOH che causa la precipitazione di $Al(OH)_{3(s)}$. Quando la precipitazione termina il pH della soluzione è pari a pH = 10 ed il potenziale della cella (fem) è pari a $E_{cella} = 1,82$ V. Sapendo che $E°(Ni^{2+}/Ni) = -0,257$ e $E°(Al^{3+}/Al) = -1,676$, calcolare il prodotto di solubilità di $Al(OH)_3$.

Poiché la coppia redox Al^{3+}/Al presenta il potenziale più basso, essa funge da anodo e lo schema della cella dopo la precipitazione è

(-) Al(s) | Al^{3+}(aq, x M, pH=10) || Ni^{2+}(aq, 1M) | Ni(s) (+)

Le reazione sono

Semicella catodica	$3Ni^{2+}(aq) + 6\ e^- \rightarrow 3Ni(s)$
Semicella anodica	$2Al(s) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6\ e^-$
Reazione complessiva	$3Ni^{2+}(aq) + 2Al(s) \rightarrow 3Ni(s) + 2Al^{3+}(aq)$

Il potenziale standard dell'intera cella è $E°_{cella} = E°_{cat} - E°_{an} = -0,257 - (-1,676) = 1,419$ V

Scriviamo l'equazione di Nernst per esprimere il potenziale in condizioni non standard dell'intera cella

$$E_{cella} = E^o_{cella} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10} \frac{\left[Al^{3+}\right]^2}{\left[Ni^{2+}\right]^3}$$

sostituiamo i valori

$$1,82 = 1,419 - \frac{0,05916}{6} \cdot \log_{10} \frac{\left[Al^{3+}\right]^2}{(1)^3}$$

esplicitiamo la $[Al^{3+}]$

$$\left[Al^{3+}\right] = \sqrt{10^{\frac{6\cdot(1,82-1,419)}{-0,05916}}} = 4,63 \cdot 10^{-21} M$$

Essendo poi il pH = 10, la concentrazione degli ioni H^+ è $[H^+] = 10^{-10}$ M e $[OH^-] = Kw/[H^+] = 10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}$ M

Calcoliamo il prodotto di solubilità

$$K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = (4,63\ 10^{-21})\ (10^{-4})^3 = 4,63\ 10^{-33}$$

Esempio 3

La pila Ag (s) │ AgCl (s) │ Cl^- (aq, 0,1 M) , Ag^+ (aq, 0,25 M) │ Ag (s) ha una fem = 0,48215 V. Calcolare il prodotto di solubilità del cloruro di Argento

L'anodo di questa pila è costituito da un elettrodo di seconda specie formato da un metallo (Ag) a contatto con un suo sale poco solubile allo stato solido (AgCl) ed immerso in una soluzione satura degli ioni del suo sale (Ag^+ e Cl^-). La semireazione di riduzione è

$$AgCl(s) + e \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

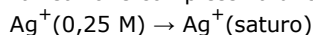
Normalmente tali elettrodi riportano solo la concentrazione dell'anione (in questo esempio $[Cl^-]$ = 0,1 M), ma la concentrazione del catione non può assumere un valore qualsiasi, poiché è determinata dal prodotto di solubilità del sale poco solubile (in questo esempio è Kps = $[Ag^+][Cl^-]$). In pratica dunque, poiché le due concentrazioni sono correlate, il potenziale di questo elettrodo può essere indipendentemente calcolato rispetto alla concentrazione dell'anione usando il potenziale standard della coppia redox $AgCl/Ag,Cl^-$

$$E_{anodo} = E^o_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\left[Cl^-\right]$$

oppure può essere calcolato rispetto alla concentrazione del catione usando il potenziale standard della coppia redox Ag^+/Ag

$$E_{anodo} = E^o_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\frac{1}{\left[Ag^+\right]}$$

In questo modo, essendo quest'ultima la stessa coppia redox del compartimento catodico, possiamo trattare la pila come una cella a concentrazione nello ione Ag^+ in cui la reazione complessiva di cella è

$$Ag^+(0,25\ M) \rightarrow Ag^+(saturo)$$

In pratica, mentre gli ioni Ag^+ (0,25 M) del catodo si riducono ad argento metallico, diminuendo la loro concentrazione, l'argento metallico dell'anodo si ossida ad Ag^+, andando ad aumentare la concentrazione degli ioni Ag+ nella soluzione satura (parte di questi si riassocieranno con gli ioni Cl- precipitando sotto forma di AgCl in modo da rispettarne il prodotto di solubilità). Poiché il potenziale standard di cella di una pila a concentrazione è nullo (essendo uguali i potenziali standard dell'anodo e del catodo si avrà E°pila = E°catodo – E°anodo = 0) possiamo scrivere

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\frac{\left[Ag^+\right]_{saturo}}{\left[Ag^+\right]_{0,25M}}$$

e, sostituendo opportunamente i valori, otteniamo

$$0,48215 = 0 - \frac{0,05916}{1} \cdot \log_{10}\frac{\left[Ag^+\right]_{saturo}}{0,25}$$

dalla quale possiamo esplicitare la concentrazione di ioni Ag^+ presenti nella soluzione satura

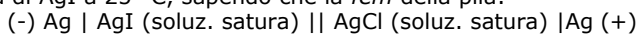
$$0,48215 = -0,05916 \cdot \log_{10}\left[Ag^+\right]_{saturo} + 0,05916 \cdot \log_{10}(0,25)$$

$$[Ag^+]_{saturo} = 1,77\ 10^{-9}\ M$$

sapendo infine che nella soluzione satura di AgCl la concentrazione di ioni Cl^- è 0,1 M, possiamo calcolare il prodotto di solubilità

$$Kps = [Ag^+][Cl^-] = 1,77\ 10^{-9} \times 0,1 = 1,77\ 10^{-10}$$

Esempio 4
Calcolare il prodotto di solubilità di AgI a 25 °C, sapendo che la *fem* della pila:

(-) Ag | AgI (soluz. satura) || AgCl (soluz. satura) |Ag (+)

è 0,18687 V a 25 °C e che a tale temperatura il prodotto di solubilità di AgCl è $1,77 \times 10^{-10}$.

La pila è costituita da due semicelle contenenti un metallo, l'argento, immerso in una soluzione satura di un suo sale poco solubile, rispettivamente AgI e AgCl. In entrambe le semicelle la concentrazione degli ioni Ag^+ è governata dal prodotto di solubilità del rispettivo sale. La fem di questa pila dipende dalla diversa concentrazione degli ioni Ag^+ presenti nelle due semicelle (pila a concentrazione), che a sua volta dipende dal particolare valore di K_{PS} del sale poco solubile. La coppia redox di entrambe le semicelle è dunque Ag^+/Ag ed il potenziale standard di cella $E°_{pila} = 0$.
Applicando l'equazione di Nernst per esprimere il potenziale della pila a p = 1 atm e T = 298 K possiamo scrivere:

$$fem = E_{pila} = E_{cat} - E_{an} = \left(E^o_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\frac{1}{\left[Ag^+\right]_{AgCl}}\right) - \left(E^o_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\frac{1}{\left[Ag^+\right]_{AgI}}\right)$$

$$fem = E_{pila} = -\frac{0,05916}{n} \cdot \log_{10}\frac{\left[Ag^+\right]_{AgI}}{\left[Ag^+\right]_{AgCl}}$$

Noto il prodotto di solubilità dal Cloruro di Argento (Kps = $[Ag^+][Cl^-] = 1,77\ 10^{-10}$) possiamo calcolare la concentrazione di ioni argento nella sua soluzione. Infatti, poiché in soluzione è presente solo AgCl, la concentrazione di ioni argento Ag^+ deve essere uguale alla concentrazione di ioni cloruro Cl- e quindi, essendo $[Ag^+]=[Cl^-] = x$

$$\left[Ag^+\right]_{AgCl} = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,77\cdot10^{-10}} = 1,33\cdot10^{-5}M$$

sostituendo i valori nella relazione precedente otteniamo

$$0,18687 = -\frac{0,05916}{1}\cdot\log_{10}\frac{\left[Ag^+\right]_{AgI}}{1,33\cdot10^{-5}}$$

esplicitiamo la concentrazione di ioni Ag^+ della soluzione satura di AgI

$$0,18687 = -0,05916\cdot\log_{10}\left[Ag^+\right]_{AgI} + 0,05916\cdot\log_{10}\left(1,33\cdot10^{-5}\right)$$

$$[Ag^+]_{AgI} = 9,23\ 10^{-9}\ M$$

essendo, anche in questo caso, la concentrazione degli ioni Ag^+ uguale a quella degli ioni ioduro I^-, $[Ag^+] = [Cl^-] = 9,23\ 10^{-9}$ M, possiamo calcolare il prodotto di solubilità dello ioduro di argento

$$Kps = [Ag^+][I^-] = 9,23\ 10^{-9}\ \times\ 9,23\ 10^{-9} = 8,52\ 10^{-17}$$

17.6.3 Relazione tra K_{eq} e fem ($E°_{cella}$)

Mentre una pila fornisce corrente elettrica al suo interno le reazioni di ossidoriduzione procedono facendo variare le concentrazioni dei reagenti. In tal modo i potenziali delle semicelle variano e si modifica pertanto anche la differenza di potenziale o fem.

Riprendiamo in esame la pila Daniell e calcoliamo per ciascuna semicella il potenziale in condizioni di concentrazione diverse da quelle standard.

ANODO
$$E_{anodo} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0,059}{2}\cdot\log_{10}\frac{[Zn]}{[Zn^{2+}]}$$

CATODO
$$E_{catodo} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,059}{2}\cdot\log_{10}\frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]}$$

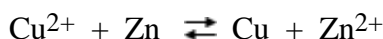
Calcoliamo ora la forza elettromotrice fem in condizioni di concentrazione non standard come differenza di potenziale ΔE tra catodo ed anodo

$$\Delta E = E_{catodo} - E_{anodo} = \left(E^o_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,059}{2}\cdot\log_{10}\frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]}\right) - \left(E^o_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0,059}{2}\cdot\log_{10}\frac{[Zn]}{[Zn^{2+}]}\right)$$

riordinando

$$\Delta E = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0,059}{2}\cdot\log_{10}\frac{[Cu]\cdot[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]\cdot[Zn]}$$

La reazione che avviene nella pila è come sappiamo la seguente

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

Quando tale reazione avrà raggiunto l'equilibrio non vi sarà più trasferimento di elettroni, la pila sarà esaurita per cui la differenza di potenziale sarà pari a zero.
Possiamo dunque affermare che quando le specie chimiche avranno raggiunto le loro concentrazioni di equilibrio $\Delta E = 0$.
All'equilibrio varrà allora

$$0 = \Delta E^o - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{\left[Cu\ \right]_{eq} \left[Zn^{2+}\right]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}[Zn]_{eq}}$$

Ma il rapporto di cui si calcola il logaritmo non è altro che la costante di equilibrio della reazione k_{eq}. Potremo perciò scrivere

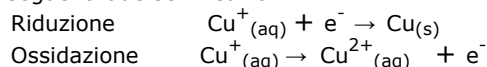
$$f.e.m. = \Delta E^o = \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} k_{eq}$$

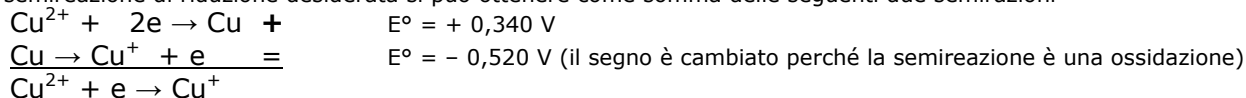
relazione tra forza elettromotrice di una pila in condizioni standard e costante di equilibrio della reazione redox alla base della pila stessa.
Si tenga presente che misurare sperimentalmente i potenziali risulta molto spesso più semplice che misurare le concentrazioni di equilibrio.
In tal modo mediante la misura della fem in condizioni standard (o più semplicemente mediante la consultazione dei potenziali standard già tabulati) è possibile calcolare la K_{eq} di molte reazioni redox.

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^o}{0,05916}}$$

Esempio 1
Calcoliamo la costante di equilibrio relativa alla dismutazione $Cu^+_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$ a 298 K, sapendo che
E°(Cu^+/Cu) = +0,520 V
E°(Cu^{2+}/Cu) = +0,340 V

La dismutazione è la somma delle seguenti due semireazioni

Riduzione $Cu^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
Ossidazione $Cu^+_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + e^-$

Dobbiamo calcolare il potenziale di riduzione della coppia redox Cu^{2+}/Cu^+ combinando opportunamente i due potenziali noti. La semireazione di riduzione desiderata si può ottenere come somma delle seguenti due semirazioni

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ **+** E° = + 0,340 V
$Cu \rightarrow Cu^+ + e$ = E° = – 0,520 V (il segno è cambiato perché la semireazione è una ossidazione)
$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$

Moltiplichiamo ciascun potenziale per il numero di elettroni della relativa semireazione e sommiamoli

(+ 0,340 x 2) + (- 0,520 x 1) = + 0,160 V

Il potenziale così ottenuto va diviso per il numero di elettroni della semireazione finale

E°(Cu^{2+}/Cu^+) = + 0,160 : 1 = 0,160 V

Ora possiamo calcolare il potenziale in condizioni standard della reazione complessiva di dismutazione come differenza tra il potenziale di riduzione della reazione catodica (semireazione di riduzione) e di quella anodica (semirazione di ossidazione)

E°cat – E°an = 0,520 – 0,160 = + 0,360 V

La costante di equilibrio varrà

$$K_c = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^o}{0,05916}} = 10^{\frac{1 \times 0,360}{0,05916}} = 1,22 \cdot 10^6$$

Esempio 2
Stimare la stabilità dell'acqua in condizioni standard a pH = 7 e a pH = 3, considerando le due semireazioni

$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrows 4OH^-$ E°(O_2/OH^-) = + 0,401 V
$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2$ E°(H^+/H_2) = 0 V

Il potenziale della prima semireazione è dato in condizioni standard e quindi per [OH^-] = 1 M e dunque un pH = 14. La dipendenza di tale potenziale dal pH per 1 atm di pressione è

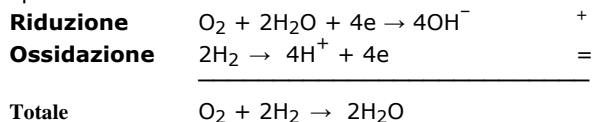
$$E_{\left(O_2/OH^-\right)} = 0,401 + 0,05916 \cdot \left(14 - pH\right) = 1,2292 - 0,05916 \cdot pH$$

Il potenziale della seconda semireazione è dato in condizioni standard e quindi per [H^+] = 1 M e dunque un pH = 0. La dipendenza di tale potenziale dal pH per 1 atm di pressione è

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH$$

Al variare del pH i due potenziali variano quindi nello stesso modo (al crescere del pH decrescono) e della stessa quantità (una variazione di 0,05916 V per ogni punto di pH)
La prima semireazione manterrà dunque a qualsiasi pH un potenziale superiore alla seconda e quindi la prima si ridurrà a spese della seconda che si ossiderà.

La reazione spontanea complessiva sarà

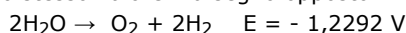
Riduzione	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	+
Ossidazione	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e$	=
Totale	$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$	

Il potenziale complessivo (potenziale di cella) è

$$fem = \Delta E = E_{cat} - E_{an} = \left(1,2292 - 0,05916 \cdot pH\right) - \left(-0,05916 \cdot pH\right) = 1,2292\ V$$

indipendente dunque dal pH
La costante di equilibrio della reazione totale sarà

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \cdot E_{pila}}{0,05916}} = 10^{\frac{4 \cdot (1,2292)}{0,05916}} = 1,3 \cdot 10^{83}$$

Il potenziale della reazione opposta, avrà lo stesso valore ma segno opposto

$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2 \quad E = -1,2292\ V$

La costante di tale equilibrio, che ci informa della tendenza dell'acqua a scindersi negli elementi che la costituiscono (e quindi della sua stabilità), è

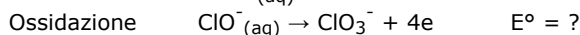
$$K_{eq} = 10^{\frac{n \cdot E_{pila}}{0,05916}} = 10^{\frac{4 \cdot (-1,2292)}{0,05916}} = 7,8 \cdot 10^{-84}$$

così piccolo da poter dire che l'acqua non ha praticamente alcuna tendenza a scindersi negli elementi che la costituiscono.

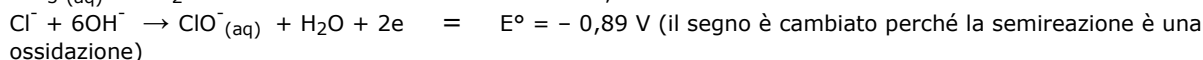
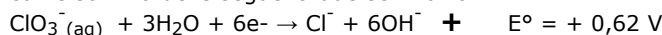
Esempio 3
Calcoliamo la costante di equilibrio relativa alla dismutazione $3\ ClO^-_{(aq)} \rightarrow 2\ Cl^-_{(aq)} + ClO_3^-{}_{(aq)}$ in ambiente basico a 298 K, sapendo che il potenziale standard delle seguenti semireazioni di riduzione

$ClO_3^-{}_{(aq)} + 3H_2O + 6e- \rightarrow Cl^- + 6OH^-$ E°(ClO_3^-/Cl^-) = + 0,62 V
$ClO^-_{(aq)} + H_2O + 2e- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$ E°(ClO^-/Cl^-) = + 0,89 V

La dismutazione è la somma delle seguenti due semireazioni

Riduzione	$2ClO^-_{(aq)} + 4e- \rightarrow 2Cl^-$	E° = + 0,89 V
Ossidazione	$ClO^-_{(aq)} \rightarrow ClO_3^- + 4e$	E° = ?

Dobbiamo calcolare il potenziale di riduzione della coppia redox ClO_3^-/ClO^-, che caratterizza la semireazione di ossidazione, combinando opportunamente i due potenziali noti. La semireazione di riduzione desiderata si può ottenere come somma delle seguenti due semirazioni

$ClO_3^-{}_{(aq)} + 3H_2O + 6e- \rightarrow Cl^- + 6OH^-$ **+** E° = + 0,62 V
$Cl^- + 6OH^- \rightarrow ClO^-_{(aq)} + H_2O + 2e$ **=** E° = – 0,89 V (il segno è cambiato perché la semireazione è una ossidazione)

$ClO_3^-{}_{(aq)} + 2H_2O + 4e- \rightarrow ClO^- + 4OH^-$ E° = [(0,62 x 6)+(-0,89 x 2)] / 4 = 0,485 V

Il potenziale della coppia redox ClO_3^-/ClO^- si ottiene sommando i potenziali delle due semireazioni-addendp, ciascun potenziale moltiplicato per il numero di elettroni della relativa semireazione. Il potenziale così ottenuto va diviso per il numero di elettroni della semireazione-somma (4 elettroni)
Ora possiamo calcolare il potenziale in condizioni standard della reazione complessiva di dismutazione come differenza tra il potenziale di riduzione della reazione catodica (semireazione di riduzione) e di quella anodica (semirazione di ossidazione)

E°cat – E°an = 0,89 – 0,485 = + 0,405 V

Essendo il numero di elettroni scambiati nella reazione bilanciata di dismutazione pari a n = 4, la costante di equilibrio varrà

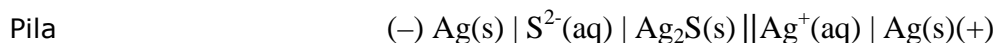
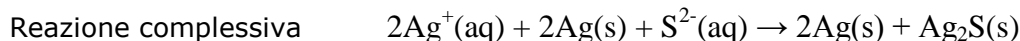
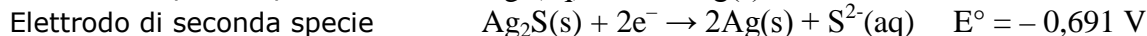
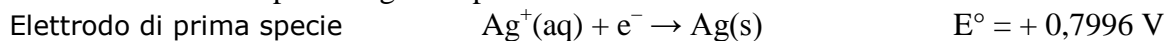
$$K_c = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^o}{0,05916}} = 10^{\frac{4 \times 0,405}{0,05916}} = 2,42 \cdot 10^{27}$$

* * * * * * * * *

Il metodo può essere utilizzato anche per calcolare costanti che descrivono equilibri non-redox. È ad esempio possibile combinare opportunamente i potenziali standard tabulati per calcolare prodotti di solubilità e costanti di formazione di complessi

17.6.4 Relazione tra Keq ed E° per reazioni non-redox

I potenziali standard di riduzione tabulati di una semicella di seconda specie M | MA (Metallo| Sale insolubile) e della omologa semicella di prima specie M | M^{n+} (Metallo | Ione metallico) possono essere utilizzati per calcolare il **prodotto di solubilità Kps** del sale insolubile.

Si consideri ad esempio la seguente pila

Elettrodo di prima specie	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	E° = + 0,7996 V
Elettrodo di seconda specie	$Ag_2S(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(aq)$	E° = – 0,691 V

Reazione complessiva $2Ag^+(aq) + 2Ag(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow 2Ag(s) + Ag_2S(s)$

Pila (–) Ag(s) | S^{2-}(aq) | Ag_2S(s) || Ag^+(aq) | Ag(s)(+)

La forza elettromotrice della pila in condizioni standard è

$$\Delta E^o = E^o_{pila} = E^o_{catodo} - E^o_{anodo} = \left(E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Ag_2S/Ag}\right) = 0,7996 - (-0,691) = 1.4906\ V$$

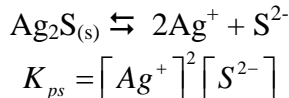
Scriviamo l’equazione di Nernst per l’intera pila

$$fem = \Delta E = E_{catodo} - E_{anodo} = \left(E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Ag_2S/Ag}\right) - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{1}{\left[Ag^+\right]^2 \left[S^{2-}\right]}$$

Quando la pila si esaurisce la fem = 0 e le concentrazioni in soluzione sono quelle di equilibrio

$$0 = E^o_{pila} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{1}{\left[Ag^+\right]^2_{eq} \left[S^{2-}\right]_{eq}}$$

Ma le concentrazioni degli ioni in soluzione nel sistema sono quelle dell’equilibrio di solubilità del solfuro di argento

$$Ag_2S_{(s)} \leftrightarrows 2Ag^+ + S^{2-}$$

$$K_{ps} = \left[Ag^+\right]^2 \left[S^{2-}\right]$$

Per cui la relazione di Nernst per la pila all’equilibrio diventa

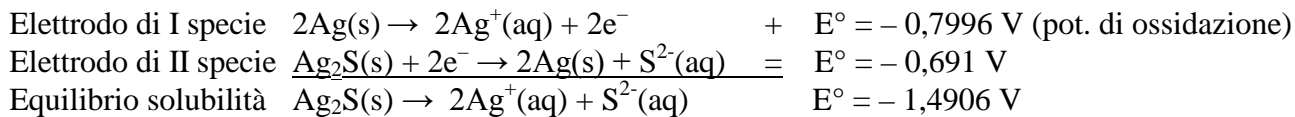
$$E^o_{pila} = \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{1}{Kps_{(Ag_2S)}}$$

dalla quale possiamo ricavare il prodotto di solubilità

$$Kps_{(Ag_2S)} = 10^{\left(-\frac{2 \cdot E^o_{pila}}{0,05916}\right)} = 10^{\left(-\frac{2 \cdot 1,4906}{0,05916}\right)} = 4,0 \cdot 10^{-51}$$

Si tenga presente che, quando si combinano in tal modo i potenziali standard di riduzione di un elettrodo di prima e di seconda specie che presentano il metallo in comune, si costruisce in pratica una pila a concentrazione nel catione metallico (Ag^+ nel nostro esempio). L’elettrodo di seconda specie risulta necessariamente più diluito nel catione metallico, poiché la sua concentrazione è governata dalla concentrazione dell’anione con il quale forma il sale insolubile.
In condizioni standard l’anione è in concentrazione 1 M ed il catione deve essere perciò presente in concentrazione molto piccola, dovendo, anione e catione rispettare il prodotto di solubilità del sale insolubile.
Per questo motivo l’elettrodo di prima specie (più concentrato nel catione metallico) forma il catodo e quello di seconda specie (meno concentrato), forma l’anodo.

Si noti infine che il procedimento ora esposto equivale a sommare la semireazione dell'elettrodo di prima specie. scritta come ossidazione (e quindi cambiando di segno il suo potenziale di riduzione) con la semireazione dell'elettrodo di seconda specie.

Elettrodo di I specie	$2Ag(s) \rightarrow 2Ag^+(aq) + 2e^-$	+	E° = – 0,7996 V (pot. di ossidazione)
Elettrodo di II specie	$Ag_2S(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(aq)$	=	E° = – 0,691 V
Equilibrio solubilità	$Ag_2S(s) \rightarrow 2Ag^+(aq) + S^{2-}(aq)$		E° = – 1,4906 V

Il valore – 1,4906 V rappresenta appunto il potenziale di cella cambiato di segno ($- E°_{pila}$)

In generale, per calcolare una costante di equilibrio di reazioni non-redox, è sufficiente sommare opportunamente due semireazioni (una di ossidazione ed una di riduzione) in modo da ottenere la reazione desiderata. Il potenziale E° di tale reazione complessiva, ottenuto come somma dei potenziali delle due semireazioni, potrà essere utilizzato per il calcolo della costante di equilibrio K usando la seguente formula (con n = numero di elettroni scambiati nella reazione complessiva)

$$K = 10^{\frac{n \cdot E^o}{0,05916}}$$

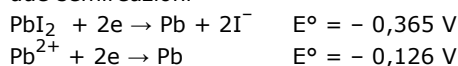
o, volendo il pK,

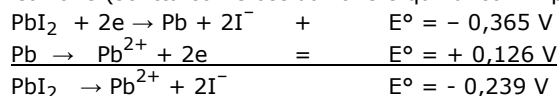
$$-\log K = pK = -\frac{n \cdot E^o}{0,05916}$$

Esempio

Calcolare il prodotto di solubilità dello ioduro piomboso PbI_2 utilizzando i potenziali standard di riduzione delle seguenti due semireazioni

$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2I^-$ E° = – 0,365 V

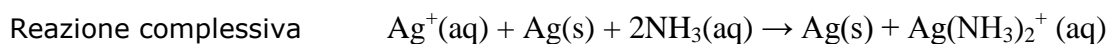
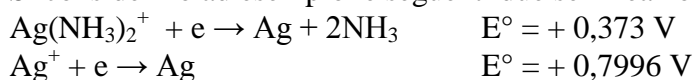
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$ E° = – 0,126 V

Per ottenere la reazione che descrive l'equilibrio di solubilità di PbI_2 è necessario sommare la prima semireazione (scritta come riduzione) alla seconda semireazione (scritta come ossidazione e quindi con il potenziale cambiato di segno).

$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2I^-$	+	E° = – 0,365 V
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	=	E° = + 0,126 V
$PbI_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2I^-$		E° = - 0,239 V

Calcoliamo il prodotto di solubilità

$$K_{ps} = 10^{\frac{n \cdot E^o}{0,05916}} = 10^{\frac{2 \cdot (-0,239)}{0,05916}} = 8,3 \cdot 10^{-9}$$

* * * * * * * * *

In modo analogo si possono calcolare le **costanti di formazione** (*costanti di stabilità*) dei composti complessi.

Si considerino ad esempio le seguenti due semireazioni di riduzione

$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightarrow Ag + 2NH_3$ E° = + 0,373 V

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$ E° = + 0,7996 V

Reazione complessiva $Ag^+(aq) + Ag(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow Ag(s) + Ag(NH_3)_2^+ (aq)$

Pila (–) $Ag(s) | NH_3(aq)$, $Ag(NH_3)_2^+$ $||Ag^+(aq) | Ag(s)(+)$

forza elettromotrice della pila in condizioni standard è

$$\Delta E^o = E^o_{pila} = E^o_{catodo} - E^o_{anodo} = \left(E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Ag(NH_3)_2^+/Ag} \right) = 0,7996 - 0,373 = 0,4266\ V$$

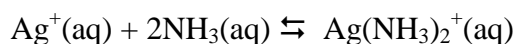
Scriviamo l'equazione di Nernst per l'intera pila

$$fem = \Delta E = E_{catodo} - E_{anodo} = \left(E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Ag(NH_3)_2^+/Ag} \right) - \frac{0,05916}{1} \cdot \log_{10} \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+ \right]}{\left[Ag^+ \right] \left[NH_3 \right]^2}$$

Quando la pila si esaurisce la fem = 0 e le concentrazioni in soluzione sono quelle di equilibrio

$$0 = E^o_{pila} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+ \right]_{eq}}{\left[Ag^+ \right]_{eq} \left[NH_3 \right]^2_{eq}}$$

Ma le concentrazioni delle specie in soluzione nel sistema sono quelle dell'equilibrio di formazione del catione diammino argento

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

$$K_{form} = \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+ \right]}{\left[Ag^+ \right] \left[NH_3 \right]^2}$$

Per cui la relazione di Nernst per la pila all'equilibrio diventa

$$E^o_{pila} = \frac{0,05916}{1} \cdot \log_{10} \left(Kform_{Ag(NH_3)_2^+} \right)$$

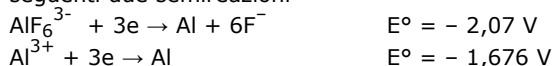
dalla quale possiamo ricavare la costante di formazione

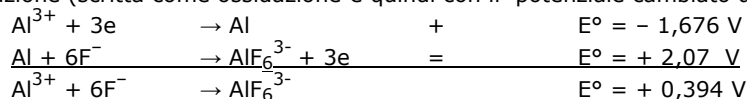
$$Kform_{Ag(NH_3)_2^+} = 10^{\left(\frac{1 \times E^o_{pila}}{0,05916} \right)} = 10^{\left(\frac{1 \times 0,4266}{0,05916} \right)} = 1,63 \cdot 10^7$$

Esempio

Calcolare la costante di formazione dell'anione esafluoroalluminio AlF_6^{3-} utilizzando i potenziali standard di riduzione delle seguenti due semireazioni

$AlF_6^{3-} + 3e \rightarrow Al + 6F^-$ E° = – 2,07 V

$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ E° = – 1,676 V

Per ottenere la reazione che descrive l'equilibrio di formazione di AlF_6^{3-} è necessario sommare la seconda semireazione (scritta come riduzione) alla prima semireazione (scritta come ossidazione e quindi con il potenziale cambiato di segno).

$Al^{3+} + 3e$	$\rightarrow Al$	+	E° = – 1,676 V
$Al + 6F^-$	$\rightarrow AlF_6^{3-} + 3e$	=	E° = + 2,07 V
$Al^{3+} + 6F^-$	$\rightarrow AlF_6^{3-}$		E° = + 0,394 V

Calcoliamo la costante di formazione

$$K_{form} = 10^{\frac{n \cdot E^o}{0,05916}} = 10^{\frac{3 \cdot (0,394)}{0,05916}} = 9,54 \cdot 10^{19}$$

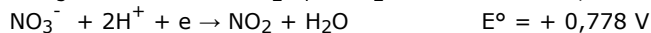
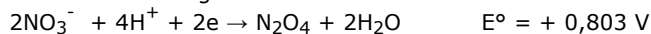
* * * * * * * * *

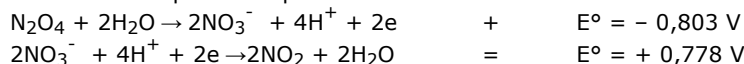
Scegliendo opportunamente le semireazioni da combinare si possono calcolare costanti di equilibrio anche di generiche reazioni non-redox

Esempio

In un recipiente è stata introdotta dell'ipoazotide (N_2O_4) che si è decomposta in biossido di azoto secondo il seguente equilibrio $N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$. Calcolare il grado di decomposizione α alla pressione di equilibrio di 20 atm, la composizione percentuale della miscela gassosa e la pressione iniziale dell'ipoazotide, utilizzando i potenziali standard di riduzione delle seguenti due semireazioni

$2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$ E° = + 0,803 V

$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$ E° = + 0,778 V

La reazione di equilibrio tra ipoazotide (N_2O_4) e biossido di azoto (NO_2) può essere ottenuta sommando la prima semireazione (scritta nel senso della ossidazione e quindi con il potenziale cambiato di segno) e la seconda semireazione (scritta nel senso della riduzione) moltiplicata per due (si ricordi che il potenziale non dipende dai coefficienti usati e quindi rimane inalterato se moltiplichiamo per uno stesso numero tutti i coefficienti della reazione)

$N_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2NO_3^- + 4H^+ + 2e$	+	E° = – 0,803 V
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O$	=	E° = + 0,778 V
$N_2O_4 \leftrightarrows 2\ NO_2$		E° = – 0,025 V

Calcoliamo la costante di equilibrio Kp

$$K_P = 10^{\frac{n \cdot E^o}{0,05916}} = 10^{\frac{2\cdot(-0,025)}{0,05916}} = 0,14$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio in funzioni delle pressioni parziali dei due gas all'equilibrio, espresse come prodotto della pressione totale della miscela per la frazione molare di ciascun componente (legge di Dalton delle miscele gassose)

$$K_P = \frac{\left(p_{NO_2}\right)^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(p_{tot} \cdot \chi_{NO_2}\right)^2}{p_{tot} \cdot \chi_{N_2O_4}} = \frac{p_{tot} \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2}{\chi_{N_2O_4}}$$

Ed essendo la somma delle frazioni molari di tutti i componenti di una miscela pari ad uno, $\chi(N_2O_4) + \chi(NO_2) = 1$ possiamo scrivere

$$K_P = \frac{p_{tot} \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2}{1 - \chi_{NO_2}}$$

$$p_{tot} \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2 + K_P \cdot \chi_{NO_2} - K_P = 0$$

$$20 \cdot \left(\chi_{NO_2}\right)^2 + 0,14 \cdot \chi_{NO_2} - 0,14 = 0$$

risolvendo l'equazione di secondo grado rispetto alla frazione molare del biossido di azoto si ottiene

$$\chi_{NO_2} = 0,08 = 8\% \qquad \text{e} \qquad \chi_{N_2O_4} = 1 - \chi_{NO_2} = 1 - 0,08 = 0,92 = 92\%$$

Se ora indichiamo con n il numero di moli iniziali di N_2O_4 introdotte nel recipiente, le moli all'equilibrio possono essere espresse in funzione di α. All'equilibrio si decompongono infatti nα moli di N_2O_4 e si formano 2nα moli di NO_2. E quindi

moli di N_2O_4 all'equilibrio = n - nα

moli di NO_2 all'equilibrio = 2nα

moli totali all'equilibrio = n - nα+ 2nα = n + nα = n (1 + α)

Il numero di moli all'equilibrio è aumentato di un fattore (1 + α) rispetto alle moli iniziali.

Poiché la pressione è proporzionale al numero di moli, anch'essa deve essere aumentata del medesimo fattore e dunque

$$P_{iniz} \cdot (1+\alpha) = P_{finale}$$

Calcoliamo il grado di dissociazione α

La frazione molare del biossido di azoto all'equilibrio è data dal rapporto tra il numero di moli del biossido di azoto (2nα) ed il numero di moli totali della miscela (n (1 + α)). E dunque

$$\chi_{NO_2} = \frac{2n\alpha}{n \cdot (1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} = 0,08$$

$$\chi_{NO_2} \cdot (1+\alpha) = 2\alpha$$

$$\alpha = \frac{\chi_{NO_2}}{2-\chi_{NO_2}} = \frac{0.08}{2-0,08} = 0,042 = 4,2\%$$

All'equilibrio il 4,2% di molecole di N_2O_4 inizialmente introdotte nel recipiente si sono decomposte trasformandosi in NO_2
La pressione iniziale, dovuta solo alla N_2O_4 inizialmente presente, era quindi pari a

$$P_{iniz} = \frac{P_{finale}}{(1+\alpha)} = \frac{20}{(1+0,042)} = 19,2\ atm$$

17.7 Lavoro eseguito da una pila

Ricordando che la differenza di potenziale elettrico è data dal rapporto tra lavoro e carica elettrica (V = L/Q) ed il volt (unità di misura della differenza di potenziale elettrico) si esprime in Joule su Coulomb (*J/C*), sarà allora possibile calcolare il lavoro eseguito da una pila come

$$L = V \cdot Q$$

Poiché il voltaggio si riferisce al singolo elettrone, per calcolare la carica elettrica Q complessivamente trasportata durante il lavoro della pila quando tutte le concentrazioni sono 1 M, sarà necessario moltiplicare il numero n di elettroni effettivamente scambiati per la carica portata da 1 mole di elettroni (1 Faraday)

$$Q = n \cdot F$$

In condizioni standard infine

$$V = \Delta E°$$

per cui il lavoro compiuto da una pila in condizioni standard sarà pari a

$$L = \Delta E° \cdot n \cdot F$$

ad esempio la pila Daniell, che presenta ΔE° = 1,1 *V*, è in grado di fornire

$$L = 1,1\ V \cdot 2 \cdot 96485\ C = 212,3\ KJ/mol$$

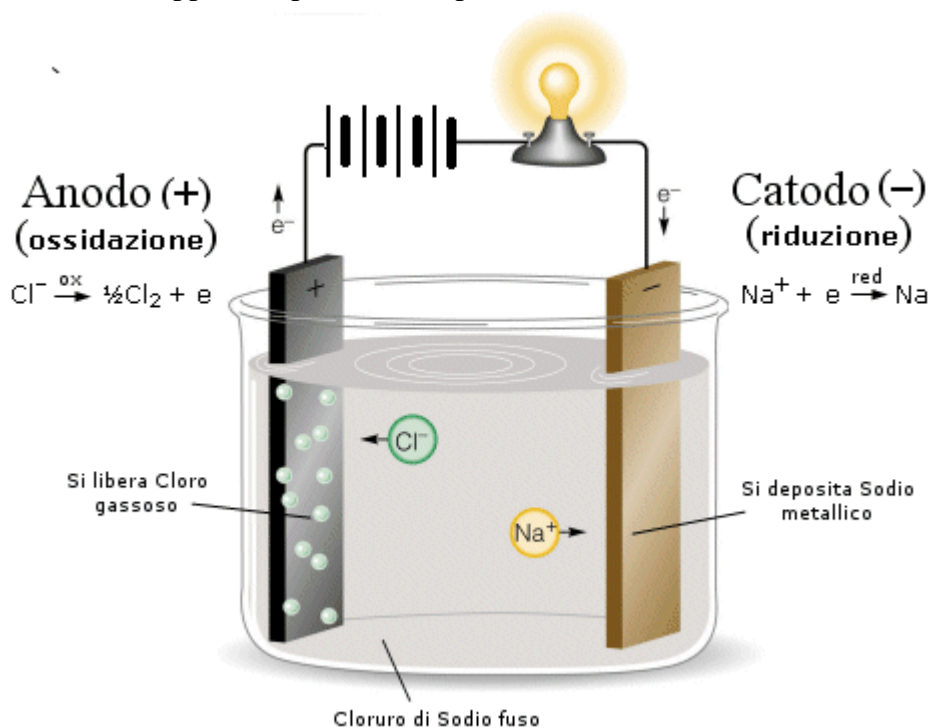
18 Elettrochimica: celle elettrolitiche

Come abbiamo già avuto modo di dire l'elettrolisi è un processo in cui energia elettrica viene impiegata per far avvenire una reazione redox che si produrrebbe spontaneamente in senso opposto.

18.1 Elettrolisi di sali fusi

Se immergiamo due elettrodi collegati ad un generatore di corrente continua in un recipiente che contenga NaCl fuso (e quindi dissociato in ioni Na^+ e Cl^-), gli ioni Na^+ vengono attratti dall'elettrodo negativo dove si riducono acquistando un elettrone, mentre gli ioni Cl^- vengono attratti dall'elettrodo positivo al quale cedono il loro elettrone ossidandosi.

Poiché in questo caso la reazione di riduzione avviene all'elettrodo negativo questo prende il nome di catodo, mentre l'elettrodo positivo, dove avviene l'ossidazione, è l'anodo.

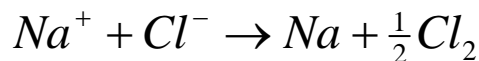
Si noti che i segni risultano opposti rispetto ad una pila.

Dunque al catodo gli ioni Na^+ si riducono a sodio metallico, mentre all'anodo gli ioni Cl^- si ossidano a Cloro gassoso Cl_2.

Gli elettroni fluiscono quindi dal catodo negativo all'anodo positivo in modo analogo a quanto avverrebbe se collegassimo i due elettrodi mediante un filo metallico.

La conduzione elettrica attraverso un filo metallico è detta *conduzione di prima specie*, mentre la conduzione che avviene grazie alle reazioni degli ioni presenti nel fluido è detta *conduzione elettrolitica o di seconda specie* e la corrente che attraversa la soluzione è detta *corrente faradica*.

Nel caso della conduzione elettrolitica gli elettroni che abbandonano il catodo non sono gli stessi che entrano nell'anodo, ma l'effetto complessivo è identico. Attraverso l'uso di un amperometro possiamo infatti verificare la presenza di una corrente elettrica che attraversa il circuito, sia che esso venga chiuso mediante un conduttore metallico, sia che venga chiuso attraverso una soluzione di elettroliti.

La reazione complessiva che avviene in soluzione è la seguente

$$Na^{+} + Cl^{-} \rightarrow Na + \tfrac{1}{2}Cl_2$$

In assenza della corrente elettrica fornita dall'esterno tale reazione sarebbe naturalmente spontanea in senso contrario.

Possiamo dunque definire l'elettrolisi (lisi, scissione tramite elettricità) un processo di decomposizione di un composto, fuso o in soluzione, in cui il passaggio di corrente elettrica produce una reazione redox endoergonica.

Naturalmente solo i composti che si dissociano in ioni possono subire l'elettrolisi e per tale motivo essi sono comunemente detti *elettroliti*.

18.2 Elettrolisi di una soluzione contenente più ioni (precedenza di scarica)

In una soluzione acquosa di un elettrolita la situazione viene complicata dalla presenza in soluzione di ioni H^+ e ioni OH^- provenienti dalla parziale dissociazione dell'acqua.
Ad esempio se effettuiamo l'elettrolisi di una soluzione acquosa di ioduro di potassio, possiamo prevedere che all'anodo competeranno per la reazione di ossidazione sia gli ioni I^- che gli ioni OH^-, mentre al catodo si presenteranno gli ioni K^+ e gli ioni H^+.

Il problema in questo caso è prevedere quale delle specie ioniche presenti in soluzione, che competono per uno stesso elettrodo, ha la precedenza di scarica.

Si verifica sperimentalmente che, a parità di concentrazione, la precedenza di scarica dipende essenzialmente dalla maggiore o minore tendenza ad acquistare o a cedere elettroni, tendenza che viene misurata attraverso i potenziali standard di riduzione.

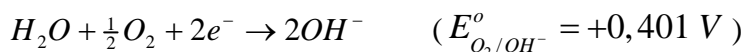
Precedenza di scarica al catodo
Tenendo presente che al catodo le specie accettano elettroni e si riducono, è logico attendersi che si ridurrà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più elevato.

Precedenza di scarica all'anodo
Tenendo presente che all'anodo le specie cedono elettroni e si ossidano, è logico attendersi che si ossiderà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più basso.

Nel caso in cui le specie siano presenti in concentrazione non standard è necessario confrontare i potenziali non standard calcolati con l'equazione di Nernst.
Sulla base di tali considerazioni proviamo dunque a prevedere quel che succede in una soluzione acquosa di Ioduro di potassio (KI) 1M.

1) all'**anodo** competono per la reazione di ossidazione gli ioni OH^- e I^-. Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (E^o_{I_2/I^-} = +0,535\ V)$$

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (E^o_{O_2/OH^-} = +0,401\ V)$$

Si tenga presente che, come abbiamo già visto in precedenza, per concentrazioni di ioni OH^- molto piccole (pH ≤ 7) l'eventuale formazione di O_2 appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni OH^-. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione di ossidazione dell'acqua, (equivalente a quella di ossidazione degli ioni OH^-), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono

$$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O \qquad E°(O_2/H_2O) = +1.229\ V$$

Se tutte le specie chimiche fossero presenti in concentrazione 1 M è evidente che si ossiderebbero per primi gli ioni OH^- che presentano un potenziale di riduzione minore con liberazione di ossigeno gassoso all'anodo.
Dobbiamo però tener presente che in una soluzione neutra la concentrazione degli ioni OH^- e degli ioni H^+ non è 1 M, ma 10^{-7} M.

Dobbiamo pertanto applicare l'equazione di Nernst. Come abbiamo già visto in precedenza, l'equazione di Nernst fornisce il medesimo potenziale per le coppie redox O_2/OH^- e H_2O/O_2 in funzione del pH. A pressione atmosferica esso vale

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \cdot pH$$

e dunque, a pH = 7

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \times 7 = 0,815$$

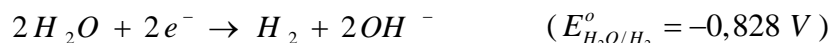
Dunque a pH = 7 il potenziale più basso risulta essere quello dello iodio (0,54 contro 0,815) che si scarica quindi per primo all'anodo liberando I_2 che colora di rosso la soluzione nei pressi dell'elettrodo.

2) Al **catodo** competono per la scarica gli ioni H^+e K^+. Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono

$$K^+ + e^- \rightarrow K \qquad (E^o_{K^+/K} = -2,931\ V)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (E^o_{H^+/H_2} = 0\ V)$$

Anche in questo caso, per concentrazioni di ioni H^+ molto piccole (pH ≥ 7) l'eventuale formazione di H_2 appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni H^+. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione di riduzione dell'acqua (equivalente a quella di riduzione degli ioni H^+), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono

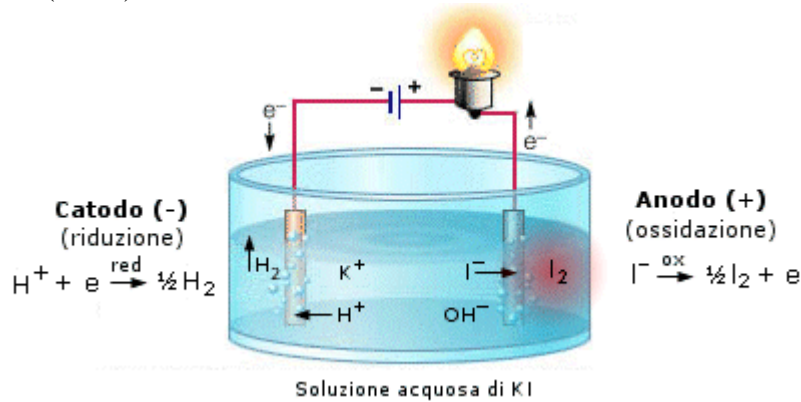
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (E^o_{H_2O/H_2} = -0,828\ V)$$

Confrontando i potenziali, se tutte le specie chimiche fossero presenti in concentrazione 1 M, è evidente che si ridurrebbero per primi gli ioni H^+ che presentano un potenziale di riduzione di gran lunga maggiore.
Tenendo però presente che in una soluzione neutra la concentrazione degli ioni H^+ e degli ioni OH^- non è 1 M, ma 10^{-7} M, dobbiamo applicare l'equazione di Nernst.
Come abbiamo già visto in precedenza, l'equazione di Nernst fornisce il medesimo potenziale per le coppie redox H^+/H_2 e H_2O/H_2 in funzione del pH.
A pressione atmosferica esso vale

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,05916 \cdot pH$$

e dunque, a pH = 7

$$E_{(H_2O/H_2)} = -0,05916 \times 7 = -0,414$$

Nonostante la variazione dei potenziali, la liberazione di idrogeno gassoso al catodo rimane la reazione favorita.

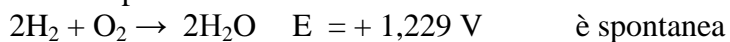
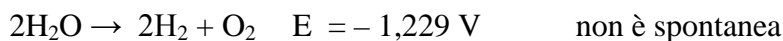
Poiché nella soluzione rimangono ioni K^+ e ioni OH^-, il processo elettrolitico ha prodotto una soluzione di idrossido di potassio (KOH).

18.3 Tensione di decomposizione

Affinché il processo elettrolitico si avvii è necessario applicare alla soluzione elettrolitica una differenza di potenziale che raggiunga una soglia minima, detta **tensione** (*o potenziale*) **di decomposizione E_D**, il cui valore dipende dal potenziale di riduzione delle specie in soluzione.

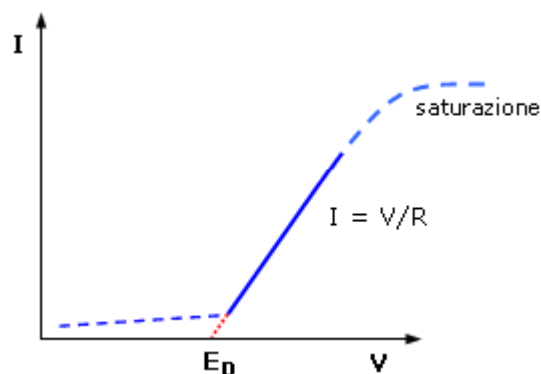
Si può infatti dimostrare che, affinché una reazione non spontanea possa avvenire è necessario applicare ad essa una differenza di potenziale (tensione di decomposizione) almeno uguale alla differenza di potenziale che produrrebbe la reazione inversa.

Ad esempio la reazione

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ E = + 1,229 V è spontanea

mentre la reazione inversa

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ E = – 1,229 V non è spontanea

Affinché quest'ultima reazione possa avvenire dobbiamo, in teoria, applicare all'acqua una tensione minima di 1,229 V. Tuttavia, in pratica, come vedremo, è spesso necessario applicare una tensione superiore (sovratensione) a quella teorica minima.

Applicando dunque ad una cella elettrolitica una tensione continua crescente si osserva un significativo passaggio di corrente solo dopo aver raggiunto tale valore critico di potenziale

Oltre tale valore il comportamento della cella è descritto dalla legge di Ohm (I = V/R) e l'intensità di corrente I risulta direttamente proporzionale alla differenza di potenziale applicata V ed inversamente proporzionale alla resistenza R del conduttore. La proporzionalità tra intensità di corrente e voltaggio (comportamento ohmico) si mantiene fino ad un certo valore oltre il quale la cella raggiunge uno stato di saturazione e l'intensità di corrente cessa di aumentare.

Tale comportamento può essere spiegato considerando ciò che avviene in prossimità degli elettrodi.
Il campo elettrico progressivamente applicato genera la migrazione degli ioni positivi verso il catodo e di quelli negativi verso l'anodo.: Ogni elettrodo risulta quindi subito "ricoperto" da uno strato di ioni che impediscono l'ulteriore l'avvicinamento di altre cariche dello stesso segno (**polarizzazione degli elettrodi**).
Non appena inizia la scarica dei primi ioni, i prodotti della reazione elettrodica, permanendo a contatto degli elettrodi generano una pila capace di erogare corrente in senso opposto a quella che l'ha generata. Il potenziale di tale pila è detto **forza controelettromotrice** (*fcem*).

Risulta quindi necessario aumentare la tensione esterna producendo però in tal modo altri prodotti ed un corrispondente aumento della forza controelettromotrice degli elettrodi.
Per superare tale situazione è necessario applicare agli elettrodi una differenza di potenziale (tensione di decomposizione) uguale o superiore a quella della massima forza controelettromotrice generata dalla contropila, in modo che il processo elettrolitico abbia inizio macroscopicamente.

Il valore della tensione di decomposizione può essere teoricamente calcolato usando i potenziali standard di riduzione tabulati relativi alla contropila che si genera nella soluzione elettrolitica o applicando l'equazione di Nernst se la soluzione elettrolitica si trova in condizioni di concentrazione non standard. ed è pari a

$$E_D = E_{anodo} - E_{catodo}$$

Si noti che il calcolo della differenza di potenziale non è Ecat – Ean come nelle celle galvaniche, in quanto, come abbiamo visto, nelle celle elettrolitiche i nomi degli elettrodi sono scambiati rispetto a quelli delle celle galvaniche.
Nel caso agli elettrodi competano più specie chimiche, applicando alla cella elettrolitica una tensione continua crescente, avverrà per primo il processo che richiede il minor valore di potenziale di decomposizione.

Riprendendo l'esempio precedente, relativo all'elettrolisi dello ioduro di potassio (KI) 1 M, si avrà che

- al **catodo** competono per la scarica

Semireazione di riduzione	E°	E pH = 7
$K^+ + e^- \rightarrow K$	$E^o_{K^+/K} = -2,931\ V$	-2,931
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$E^o_{H_2O/H_2} = -0,828\ V$	**-0,414**

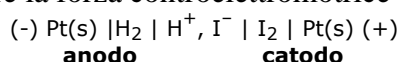
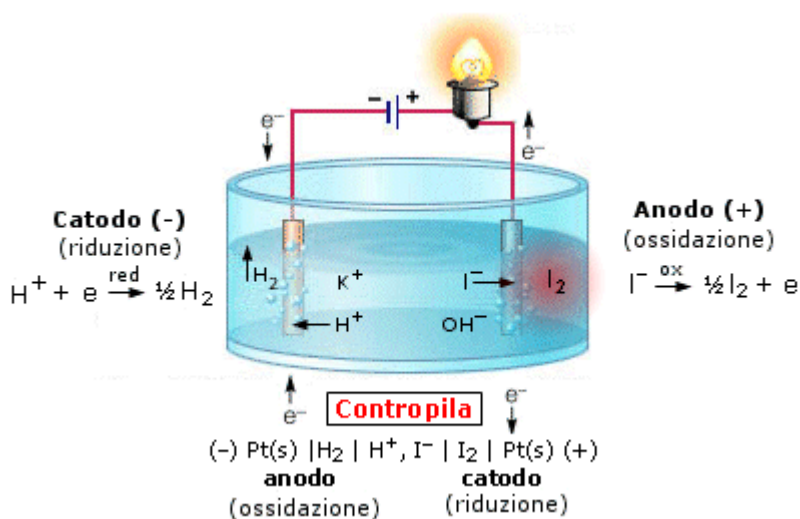
- all'**anodo** competono per la scarica

Semireazione di riduzione	E°	E pH = 7
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	$E^o_{I_2/I^-} = +0,535\ V$	**+0,535**
$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O$	$E^o_{O_2/H_2O} = +1,229\ V$	+0,815

E dunque, la tensione teorica di decomposizione sarà

$$E_D = E_{anodo} - E_{catodo} = 0,535 - (-\ 0,414) = \mathbf{0,949\ V}$$

Tale tensione sarà in grado di vincere la forza controelettromotrice della contropila

(-) Pt(s) |H_2 | H^+, I^- | I_2 | Pt(s) (+)
anodo **catodo**

Si noti ancora come la contropila, pur conservando i segni (positivo e negativo) delle polarità, presenti l'anodo in corrispondenza del catodo della cella elettrolitica ed il catodo in corrispondenza dell'anodo.

Una volta raggiunto il potenziale di decomposizione E_D, continuando ad aumentare la tensione si avrà un aumento della velocità con cui avvengono i processi elettrolitici e, qualora si raggiungano tensioni di decomposizione di altre specie, queste potranno iniziare a scaricarsi.
Ad esempio, applicando alla soluzione di ioduro di potassio (KI) 1 M una tensione di

$$E_D = E_{anodo} - E_{catodo} = 0{,}815 - (-\ 0{,}414) = \mathbf{1{,}229\ V}$$

all'anodo, oltre al Cloro, si scaricherà anche l'Ossigeno.

18.4 Sovratensione

La tensione di decomposizione calcolata attraverso la relazione di Nernst è un valore teorico e molto spesso, affinché il processo elettrolitico possa realmente avviarsi, è necessario applicare agli elettrodi una tensione superiore $V_D > E_D$
La differenza tra la tensione di decomposizione effettiva o sperimentale V_D e quella teorica E_D è detta **sovratensione η** (eta)

$$V_D - E_D = \eta$$

Il valore della sovratensione dipende da vari fattori, principalmente dalla natura dell'elettrodo su cui avviene la scarica e dalla specie chimica che si scarica.
È pertanto possibile scomporre la sovratensione in una sovratensione anodica η_a e in una sovratensione catodica η_c

$$\eta = \eta_a + \eta_c$$

La tensione di decomposizione effettiva V_D può dunque essere calcolata tenendo conto delle due componenti di sovratensione tramite la seguente relazione

$$V_D = E_D + \eta = E_a - E_c + \eta_a + \eta_c$$

$$V_D = (E_a + \eta_a) - (E_c - \eta_c)$$

In altre parole, la sovratensione anodica va ad aumentare il potenziale dell'anodo, mentre la sovratensione catodica va a diminuire il potenziale del catodo
La sovratensione dipende anche dalla temperatura e dalla, intensità di corrente che attraversa l'unità di superficie dell'elettrodo (**densità di corrente**), espressa generalmente in A/cm^2 (ampere su centimetro quadro). Aumenta all'aumentare dell'intensità di corrente e diminuisce all'aumentare della superficie dell'elettrodo.

Riportiamo a titolo di esempio alcuni valori di sovratensione anodica e catodica a 25°C per la scarica catodica dell'idrogeno e per la scarica anodica dell'Ossigeno e del Cloro su diversi elettrodi.

Sovratensione catodica η_c (volt) per H_2 da H_2SO_4 1M					
Elettrodo	Densità di corrente (A/cm^2)				
	0,001	***0,01***	***0,1***	***1,0***	***5,0***
Ag (Argento)	0,097	0,13	0,3	0,48	0,69
Al (Alluminio)	0,3	0,83	1,0	1,29	
Au (Oro)	0,017		0,1	0,24	0,33
Bi (Bismuto)	0,39	0,4		0,78	0,98
Cd (Cadmio)		1,13	1,22	1,25	
Cu (Rame)			0,35	0,48	0,55
C (Grafite)	0,002		0,32	0,60	0,73
Fe (Ferro)		0,56	0,82	1,29	
Hg (Mercurio)	0,8	0,95	1,03	1,07	
Ni (Nichel)	0,14	0,3		0,56	0,71
Pb (Piombo)	0,40	0,4		0,52	1,06
Pd (Palladio)	0	0,04			
Pt (Platino liscio)	0,0000	0,16	0,29	0,68	0,051
Pt (Platino platinato)	0,0000	0,030	0,041	0,048	0,051
Sn (Stagno)		0,5	1,2		
Zn (Zinco)	0,48	0,75	1,06	1,23	

Sovratensione anodica η_a (volt) per O_2 da KOH 1M				
Elettrodo	Densità di corrente (A/cm^2)			
	0,001	***0,01***	***0,1***	***1,0***
Ag (Argento)	0,58	0,73	0,98	1,13
Au (Oro)	0,67	0,96	1,24	1,63
Cu (Rame)	0,42	0,58	0,66	0,79
C (Grafite)	0,53	0,90	1,09	1,24
Ni (Nichel)	0,35	0,52	0,73	0,85
Pt (Platino liscio)	0,72	0,85	1,28	1,49
Pt (Platino platinato)	0,40	0,52	0,64	0,77

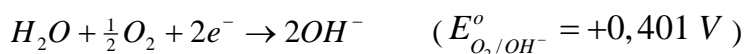
Sovratensione anodica η_a (volt) per Cl_2 da NaCl satura					
Elettrodo	Densità di corrente (A/cm^2)				
	0,001	***0,01***	***0,1***	***0,5***	***1,0***
C (Grafite)			0,25	0,42	0,53
Pt (Platino liscio)	0,008	0,03	0,054	0,161	0,236
Pt (Platino platinato)	0,006		0,026	0,05	

I fenomeni di sovratensione, alterando in maniera differenziata i potenziali di riduzione delle specie chimiche che competono per la scarica, possono modificare l'ordine con cui avviene la scarica.

Si consideri ad esempio una soluzione 0,1 M di acido cloridrico (HCl) sottoposta ad elettrolisi tramite elettrodi di platino platinato, con una densità di corrente di 0,1 A/cm^2.

1) all'**anodo** competono per la reazione di ossidazione gli ioni OH^- e Cl^-. Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad (E^o_{Cl_2/Cl^-} = +1,358\ V)$$

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (E^o_{O_2/OH^-} = +0,401\ V)$$

Ma per concentrazioni di ioni OH^- molto piccole (pH ≤ 7) l'eventuale formazione di O_2 appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni OH^- e si preferisce in tal caso considerare la semireazione di ossidazione dell'acqua, (equivalente a quella di ossidazione degli ioni OH^-), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono

$$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O \qquad E°(O_2/H_2O) = +1.229\ V$$

Applichiamo l'equazione di Nernst per calcolare il potenziale del Cloro con $[Cl^-]$ = 0,1M e p = 1 atm

$$E_{\left(Cl_2/Cl^-\right)} = E^o_{\left(Cl_2/Cl^-\right)} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log\frac{\left[Cl^-\right]}{\left[Cl_2\right]} = 1,358 - \frac{0,05916}{n} \cdot \log\frac{0,1}{1} = 1,388\ V$$

e calcoliamo il potenziale dell'ossigeno a pH = 1

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,229 - 0,05916 \cdot pH = 1,229 - 0,05916 \times 1 = 1,170\ V$$

In tali condizioni all'anodo dovrebbe scaricarsi l'Ossigeno che presenta un potenziale inferiore del Cloro. Tuttavia la sovratensione all'anodo per la scarica dell'Ossigeno su di un elettrodo di platino platinato, con una densità di corrente di 0,1 A/cm^2, è molto elevata, pari a $\eta_{O_2} = 0,64\ V$, mentre la sovratensione all'anodo per la scarica del Cloro nelle medesime condizioni è pari a $\eta_{Cl_2} = 0,05\ V$

Dunque i potenziali da confrontare per la scarica all'anodo saranno

$$V_{\left(Cl_2/Cl^-\right)} = E_{\left(Cl_2/Cl^-\right)} + \eta_{Cl_2} = 1,388 + 0,05 = 1,438\ V$$

$$V_{(O_2/H_2O)} = E_{(O_2/H_2O)} + \eta_{O_2} = 1,170 + 0,64 = 1,810\ V$$

In definitiva, l'elevata sovratensione dell'Ossigeno ne aumenta il potenziale di riduzione al punto che la scarica del cloro ne risulta favorita. Il Cloro viene infatti ad avere un potenziale di riduzione più basso dell'Ossigeno.

2) Al **catodo** per la reazione di riduzione troviamo solo gli ioni H^+.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (E^o_{H^+/H_2} = 0\ V)$$

calcoliamo il potenziale dell'idrogeno a pH = 1 ed 1 atm

$$E_{\left(H^+/H_2\right)} = -0,05916 \cdot pH = -0,05916 \times 1 = -0,05916$$

La sovratensione al catodo per la scarica dell'Idrogeno su di un elettrodo di platino platinato, con una densità di corrente di 0,1 A/cm^2, è pari a $\eta_{H_2} = 0,041\ V$,

Dunque il potenziale effettivo per la scarica al catodo sarà

$$V_{\left(H^+/H_2\right)} = E_{\left(H^+/H_2\right)} - \eta_{H_2} = -0,05916 - 0,041 = -0,100\ V$$

La decomposizione elettrolitica dell'acido cloridrico richiede dunque una sovratensione complessiva pari a

$$\eta = \eta_a + \eta_c = 0,05 + 0,041 = 0,091\ V$$

ed il potenziale effettivo di decomposizione V_D sarà

$$V_D = E_D + \eta = E_a - E_c + \eta = 1,438 - (-0,100) + 0,091 = 1,629\ V$$

Oppure, usando la relazione equivalente,

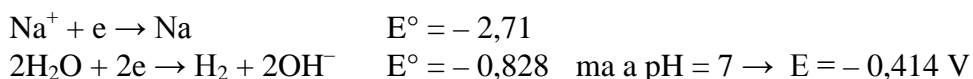
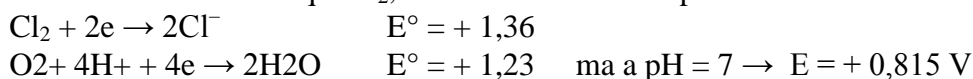
$$V_D = (E_a + \eta_a) - (E_c - \eta_c) = (1,438 + 0,05) - (-0,100 - 0,041) = 1,629\ V$$

18.4.1 Applicazioni dei fenomeni di sovratensione

La sovratensione presenta grande importanza applicativa poiché consente di realizzare processi elettrolitici selettivi giocando sulla composizione chimica e sulla struttura fisica dell'elettrodo, consentendo così di superare i limiti imposti dai valori dei potenziali di riduzione nella determinazione delle specie coinvolte nella scarica elettrodica, alterando l'ordine di scarica.
In altre parole, i fenomeni di sovratensione vengono sfruttati per realizzare processi elettrochimici non altrimenti possibili. Scegliendo ad esempio elettrodi che presentino alta sovratensione di idrogeno è possibile la riduzione di ioni metallici a basso potenziale di riduzione (Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}) da soluzioni acquose anche in presenza di ioni H^+..

Lo Zn metallico può ad esempio essere ottenuto per elettrolisi di soluzioni acquose di $ZnSO_4$ utilizzando come catodo un elettrodo di Zinco, sul quale si scaricano gli ioni Zn^{2+} (depositandosi come Zn metallico) e non gli ioni H^+ come dovrebbe avvenire in base ai valori di E° (E°(Zn^{2+}/Zn) = – 0,763 V E(H^+/H_2) = – 0,414 a pH 7) a causa dell'elevata sovratensione di H_2 sull'elettrodo di Zn (da 0,48 a 1,23 V a seconda della densità di corrente) mentre all'anodo si libera ossigeno dato che E(O_2/H_2O) = 0,815 a pH 7 contro E°($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$) = 2,01 V.

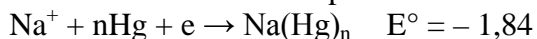
Un altro elettrodo spesso usato per la sua elevata sovratensione catodica nei confronti dell'idrogeno è l'elettrodo a Mercurio. Oltre a permettere la riduzione di cationi metallici con potenziali di riduzione estremamente negativi, presenta il vantaggio di formare con il metallo che si scarica un amalgama facilmente separabile dalla soluzione elettrolitica.
Una sua importante applicazione industriale, ampiamente utilizzata in passato, permette la reazione di riduzione dello ione sodio con produzione di cloro (Cl_2) e soda (idrossido di sodio NaOH) da salamoia (soluzione acquosa di NaCl).
Il sodio non potrebbe normalmente essere ridotto al catodo poiché il suo potenziale di riduzione è di gran lunga inferiore a quello della coppia redox H_2O/H_2

$Na^+ + e \rightarrow Na$ E° = – 2,71
$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ E° = – 0,828 ma a pH = 7 → E = – 0,414 V

Al catodo si libera dunque H_2, mentre all'anodo competono
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ E° = + 1,36
O2+ 4H+ + 4e → 2H2O E° = + 1,23 ma a pH = 7 → E = + 0,815 V

Dovrebbe liberarsi O_2, ma si libera Cloro a causa dell'elevata sovratensione dell'ossigeno su di un anodo di grafite rispetto a quella molto più bassa del Cloro.

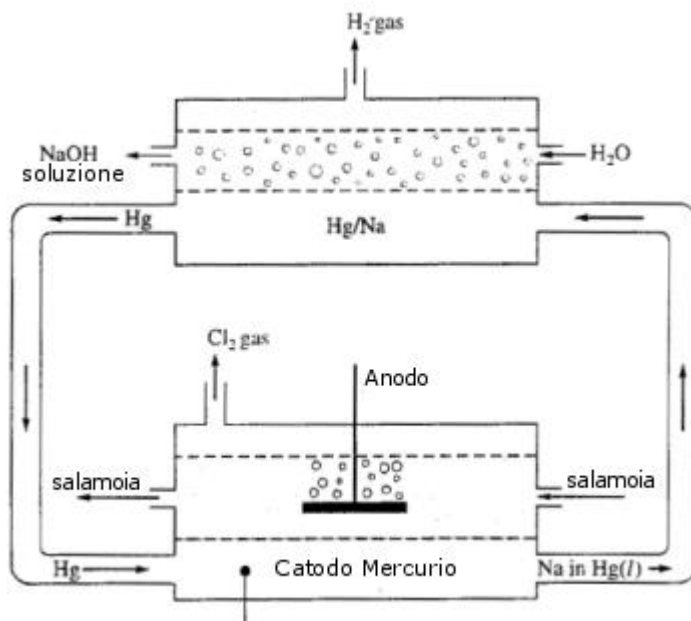
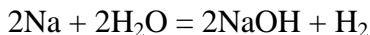
Dunque l'elettrolisi di NaCl(aq) libera Cloro ed Idrogeno ed in soluzione si forma NaOH.

Durante la produzione è necessario evitare che il cloro nascente dismuti, a contatto con l'idrossido di sodio, ridando cloruro ed ipoclorito di sodio (varechina)

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

Per far ciò (ed anche per evitare che NaOH si mescoli con la soluzione elettrolitica di NaCl) si usa un elettrodo a Mercurio. La presenza del Mercurio alza il potenziale di riduzione del Sodio
$Na^+ + nHg + e \rightarrow Na(Hg)_n$ E° = – 1,84

Inoltre, poiché l'idrogeno presenta una elevatissima sovratensione catodica rispetto a tale elettrodo, viene ridotto il Na^+ al posto dell'acqua.

Il sodio metallico si scioglie nel mercurio formando un amalgama liquido $Na(Hg)_n$ che viene pompato fuori dalla cella elettrolitica e sostituito con nuovo mercurio.
L'amalgama viene posto a contatto con l'acqua dove il Sodio reagisce per dare Idrossido di sodio ed idrogeno

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

A causa del pesante inquinamento ambientale da mercurio che tale processo generava oggi questa tecnologia è stata per lo più sostituita con celle a diaframma, in cui catodo e anodo sono separati da un diaframma che impedisce ad OH- che si forma nel compartimento catodico di venire a contatto con Cl_2 che si forma in quello anodico, evitando in tal modo la dismutazione.

18.4.2 Cause dei fenomeni di sovratensione

La sovratensione può essere ricondotta a due cause o componenti principali in relazione alle quali la sovratensione totale η viene distinta in *sovratensione di attivazione* η_{att} e *sovratensione di concentrazione* η_{conc}.

$$\eta = \eta_{att} + \eta_{conc}$$

Sovratensione di attivazione

La sovratensione di attivazione, detta anche *sovratensione da trasferimento di carica* ha origine cinetica poiché dipende dalla velocità con cui avviene il trasferimento di elettroni tra elettrodo e soluzione. La sua origine è legata al fatto che il processo di ossido-riduzione, in cui vi è trasferimento di elettroni da una specie ad un'altra, è notevolmente lento e per aver luogo richiede un eccesso di energia che si traduce, dal punto di vista elettrochimico, in un aumento della tensione applicata.
La sovratensione di attivazione dipende da vari fattori quali la natura delle sostanze che si scaricano agli elettrodi, dal loro stato fisico (elevate sovratensioni sono in genere riportate per i gas ed in particolare per la scarica dell'idrogeno e dell'ossigeno), la natura e la geometria dell'elettrodo, la temperatura.
Contribuiscono a questo tipo di sovratensione processi che implicano adsorbimento/desorbimento di reagenti sull'elettrodo e trasferimento di elettroni tra soluzione ed elettrodo. Tutte le reazioni elettrochimiche sono infatti formate da una sequenza di stadi che avvengono nell'interfaccia elettrodo – soluzione. Il più lento di questi stadi determina la velocità della reazione complessiva e la sua energia di attivazione è correlata con la sovratensione di attivazione

Ad esempio il processo di scarica di ioni H^+ sul catodo può essere descritto attraverso i seguenti stadi:

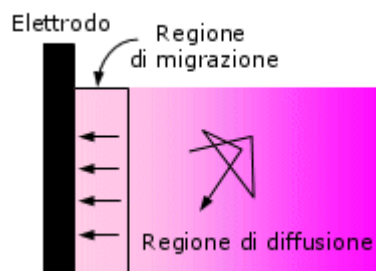
- Adsorbimento di ioni H^+ dalla soluzione sulla superficie dell'elettrodo
- Trasferimento di elettroni dall'elettrodo per la riduzione di H^+ ad H
- Combinazione di due atomi di H per formare una molecola H_2
- Coalescenza delle molecole per formare una bolla di gas idrogeno

Il contributo della sovratensione di attivazione alla sovratensione totale è importante per bassi valori di corrente. Esso cresce in modo logaritmico al crescere della densità di corrente

Sovratensione di concentrazione

La sovratensione di concentrazione, detta anche *sovratensione di diffusione* o *sovratensione di trasporto di massa*, è dovuta alla velocità di consumo dei reagenti agli elettrodi e allo stabilirsi presso di essi di gradienti di concentrazione. Essa rappresenta dunque la perdita di tensione dovuta alla variazione di disponibilità dei reagenti all'interfaccia,

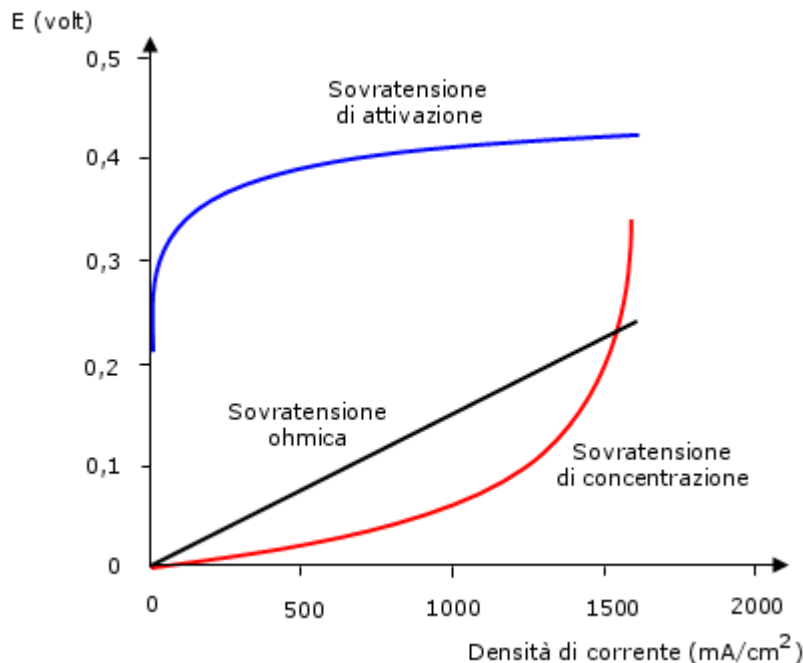
Le reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi durante l'elettrolisi causano infatti, nelle zone di soluzione a contatto con gli elettrodi stessi, una diminuzione delle concentrazioni delle specie che hanno reagito. Si crea quindi un movimento di tali specie dall'interno della soluzione verso le zone depauperate. Tanto più difficoltoso è questa movimento tanto più sensibile è la diminuzione di concentrazione nelle zone elettrodiche, e tanto più aumenta la fcem. Per compensare questo aumento è necessario un aumento di ddp di elettrolisi che viene indicata come sovratensione di concentrazione.

Comunemente si afferma che durante il processo elettrolitico gli elettrodi attraggono gli ioni di carica opposta presenti in soluzione. Ciò in realtà accade in modo efficace solo per uno strato molto sottile di soluzione adiacente all'elettrodo detta **regione di migrazione**. Allontanandosi da tale regione il movimento verso l'elettrodo è governato essenzialmente da fenomeni di **diffusione** che si instaurano in risposta ai gradienti di concentrazione generati dal consumo dei reagenti in prossimità dell'elettrodo stesso. La migrazione di ioni verso l'elettrodo dalle regioni più distanti gioca infatti un ruolo secondario, producendo circa un movimento utile ogni 100.000 movimenti casuali per volt/cm di campo elettrico applicato

Il contributo della sovratensione di concentrazione alla sovratensione totale è importante per alti valori di corrente. Esso cresce in modo esponenziale al crescere della densità di corrente
.

Sovratensione ohmica

La tensione di lavoro per realizzare un processo elettrolitico dipende, oltre che dal potenziale termodinamico (tensione di decomposizione) e dalla sovratensione elettrodica, anche dalla resistenza elettrica della cella.
Questa componente del potenziale prende il nome di sovratensione ohmica e vale genericamente I·R.
La resistenza di un conduttore di seconda specie può essere determinata utilizzando la 2° legge di Ohm secondo cui:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

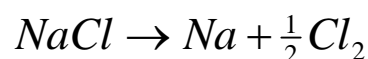
dove
ρ = resistività specifica
l = lunghezza del conduttore
s = sezione del conduttore
Nel caso di una cella elettrolitica l rappresenta la distanza tra gli elettrodi, s è dato dalla superficie degli elettrodi, mentre ρ esprime la natura della soluzione ed è legato principalmente al tipo (carica, raggio, idratazione ecc.) ed alla concentrazione degli elettroliti.

In definitiva, la differenza tra la tensione di decomposizione effettiva o sperimentale V_D e quella teorica E_D è

$$V_D - E_D = \eta + IR = \eta_{att} + \eta_{conc} + IR$$

18.5 Le leggi di Faraday
Gli aspetti quantitativi dell'elettrolisi furono studiati da Faraday, il quale sintetizzò i risultati ottenuti sperimentalmente in due leggi.

<u>*Prima legge di Faraday*</u>
La massa di una sostanza che si libera agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione.

Dopo quanto osservato a proposito dei fenomeni elettrolitici tale legge dovrebbe risultare abbastanza evidente. Se ad esempio riprendiamo in considerazione l'elettrolisi del cloruro di sodio fuso, possiamo verificare che per ogni elettrone che abbandona il catodo e raggiunge l'anodo passando attraverso la soluzione, si libera 1 atomo di Na metallico e mezza molecola di Cloro gassoso

$$NaCl \rightarrow Na + \tfrac{1}{2}Cl_2$$

Naturalmente se passano 2 elettroni si libereranno 2 atomi di sodio e 1 molecola di cloro ed in generale se passano un numero n di elettroni si libereranno agli elettrodi n atomi di sodio e n/2 molecole di cloro.
Risulta allora evidente come la quantità di materia che si libera agli elettrodi sia proporzionale al numero di elettroni scambiati. Ma poiché ogni elettrone porta una quantità di elettricità costante e

definita ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C) se ne deduce che la massa liberata deve essere proporzionale alla carica elettrica transitata attraverso la soluzione.

<u>*Seconda legge di Faraday*</u>
Al fine di liberare agli elettrodi 1 equivalente di una qualsiasi sostanza è necessario che attraverso la soluzione passino 96.485 C (quantità nota come Faraday). Naturalmente se attraverso la soluzione passano n Faraday verranno liberati n equivalenti.

Il Faraday (F) è la quantità di elettricità portata da 1 mole di elettroni (N elettroni)

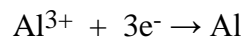
$$N \cdot \text{Carica elettrone} = 6{,}02214179 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}602176487 \cdot 10^{-19} = 96.485{,}34\ C$$

Ricordando che il peso equivalente di una sostanza che subisce un processo redox è pari al rapporto tra il suo peso molare ed il numero di elettroni persi o acquistati

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_e}$$

risulta evidente come tale quantità sia in grado di acquistare o cedere in un processo redox esattamente una mole di elettroni, pari alla carica di 96.485 C (1 Faraday).

Ad esempio se vogliamo ridurre 1 mole di Al^{3+} (P_M = 27 g) ad alluminio metallico

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

poiché ogni ione Al^{3+} richiede 3 elettroni, 1 mole (27 g), contenendo N ioni, richiede 3N elettroni.
N elettroni riusciranno a ridurre solo un terzo di mole, cioè 1 equivalente di alluminio (9 g).

Infine se 1 Faraday libera 1 equivalente è evidente che n Faraday libereranno n equivalenti, dal che si deduce che la massa che si libera agli elettrodi in una reazione redox sta al peso equivalente come la quantità di corrente che attraversa la soluzione sta a 96.485 C.

Per calcolare la massa che si libera ad un elettrodo sarà dunque sufficiente moltiplicare il peso equivalente per il numero di Faraday che hanno attraversato la soluzione

$$W_{liberato} = P_{eq} \cdot n_{Faraday}$$

Esempio
Calcoliamo quanto rame metallico si deposita al catodo di una cella elettrolitica contenente $CuSO_4$, quando si faccia passare una corrente di 15 A per 2,5 ore.

Sapendo che 1 A = 1 C/s, la quantità totale di corrente che attraversa la soluzione è pari a

$$Q = I \cdot t = 15\ C/s \cdot 9000\ s = 135.000\ C$$

sapendo che 1 Faraday = 96.485 C, allora 135.000C corrispondono a

$$n_{Faraday} = \frac{135.000C}{96.485C/F} = 1{,}4 Faraday$$

Calcoliamo ora il peso equivalente del rame

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_e} = \frac{63{,}54 g/mol}{2} = 31{,}77 g/eq$$

Dunque se 1 Faraday libera 1 equivalente di rame, 1,4 Faraday ridurranno 1,4 equivalenti pari a

$$31{,}77 \cdot 1{,}4 = 44{,}478\ g$$

18.6 Equivalente elettrochimico

Si definisce equivalente elettrochimico il rapporto tra il peso equivalente e la carica elettrica portata da 1 Faraday.

$$\text{equivalente elettrochimico} = \frac{P_{eq}}{96.485C}$$

L'equivalente elettrochimico rappresenta quindi la quantità in grammi di una sostanza liberata al passaggio di 1 Coulomb.
Ad esempio l'equivalente elettrochimico dell'alluminio è pari a

$$\frac{P_{eq}}{96.485C} = \frac{P_M / n_e}{96.485C} = \frac{27/3}{96.485C} = 9{,}32 \cdot 10^{-5} \; g/C$$

18.7 Fenomeni elettrochimici di interesse pratico

1) *La corrosione*

Qualsiasi elemento che presenti un potenziale di riduzione inferiore a quello della coppia $H_2O/H_2,OH^-$ può essere ossidato dall'acqua, la quale ne acquista gli elettroni riducendosi secondo la reazione

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (E^o_{H_2O/H_2} = -0{,}828 \; V)$$

Naturalmente il potenziale di tale reazione è misurato in condizioni standard, per una concentrazione 1 M di ioni OH^- (pH = 14). Calcolando il potenziale di tale reazione per un pH 7, tramite l'equazione di Nernst, si ottiene

$$\text{a pH = 7} \qquad E_{H_2O/H_2,OH^-} = -0{,}414 \; V$$

L'acqua pura a pH neutro è quindi in grado di ossidare (corrodere) tutti i metalli che presentano un potenziale inferiore a -0,414 V come lo zinco (-0,76) l'alluminio (-1,66) e tutti i metalli alcalini e alcalino-terrosi.
Il ferro, $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44 \; V$, possedendo un potenziale quasi uguale a quello dell'acqua non viene praticamente attaccato a pH = 7 (le soluzioni acide però lo corrodono, poiché il potenziale di riduzione dell'acqua si alza con il pH fino ad arrivare a 0 a pH = 0).

Tuttavia se l'acqua contiene ossigeno o è presente umidità nell'aria è necessario tener presente la seguente semireazione di riduzione

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (E^o_{H_2O,O_2/OH^-} = +0{,}401 \; V)$$

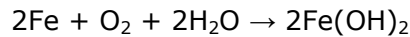
a pH = 7 la coppia $H_2O,O_2/OH^-$ presenta potenziale pari a 0,815 V ed è quindi in grado di ossidare non solo il ferro, ma molti altri metalli come Stagno (- 0,14 V), Piombo (- 0,13 V) e Rame (+ 0,34 V).

Si tenga inoltre presente che in molti testi viene considerata la seguente semireazione di riduzione

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (E^o_{O_2,H^+/H_2O} = +1{,}229 \, Volt)$$

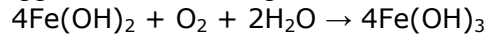
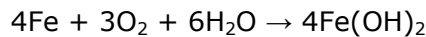
che a pH = 7 presenta il medesimo potenziale pari a 0,815 V ed è dunque perfettamente equivalente alla precedente (la prima libera infatti 2 ioni OH^-, mentre la seconda consuma 2 ioni H^+)

La corrosione del ferro ad opera dell'acqua contenente ossigeno atmosferico (**arrugginimento**) è un fenomeno complesso e non completamente chiarito. Si ritiene che il ferro metallico venga dapprima ossidato a Fe^{2+} dalla coppia $H_2O,O_2/OH^-$.

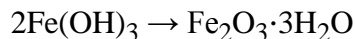
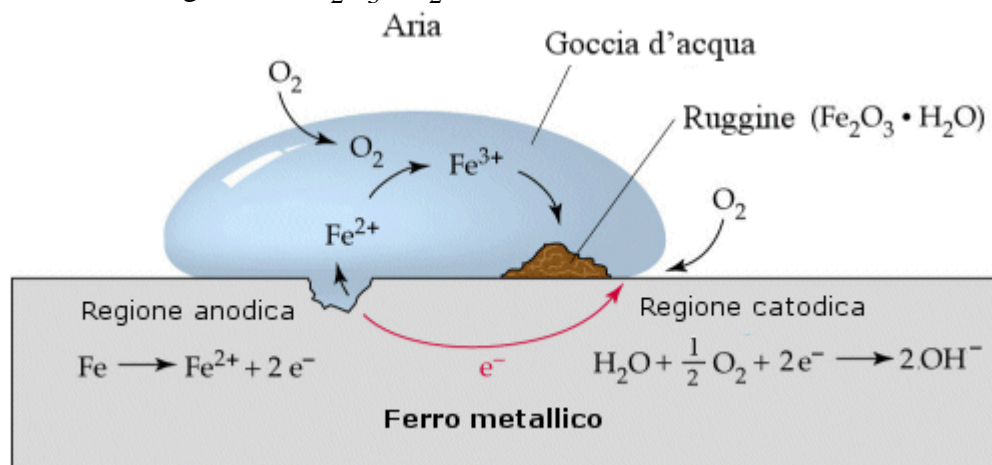
$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

Gli ioni ferrosi che passano in soluzione vengono rapidamente ossidati a ioni ferrici quando giungono a contatto con regioni acquose a maggior tenore di ossigeno.

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Sommando membro a membro si ottiene

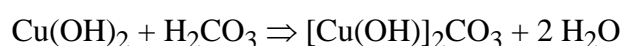
$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_2$$

Non appena formatisi gli ioni ferrici producono idrossidi e carbonati insolubili (grazie alla CO_2 atmosferica che si scioglie in acqua formando acido carbonico), che precipitano in un solido scaglioso di composizione non perfettamente noto come **ruggine**.

In realtà si ritiene più probabile che l'idrossido ferrico precipiti sotto forma di ossido ferrico idratato, attraverso una reazione del tipo

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$$

Nella ruggine l'ossido ferrico sarebbe presente con diverso grado di idratazione, pertanto si preferisce descriverlo con la formula generale $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

2) *La passivazione*

Molti altri metalli (Zinco, Rame, Alluminio etc) reagiscono all'aria umida, ma a differenza di quanto accade per il ferro, la miscela di ossidi e carbonati che si forma non è friabile, ma costituisce uno strato solido, coerente, che protegge il metallo sottostante da ulteriori fenomeni corrosivi. Tale processo è detto **passivazione**.

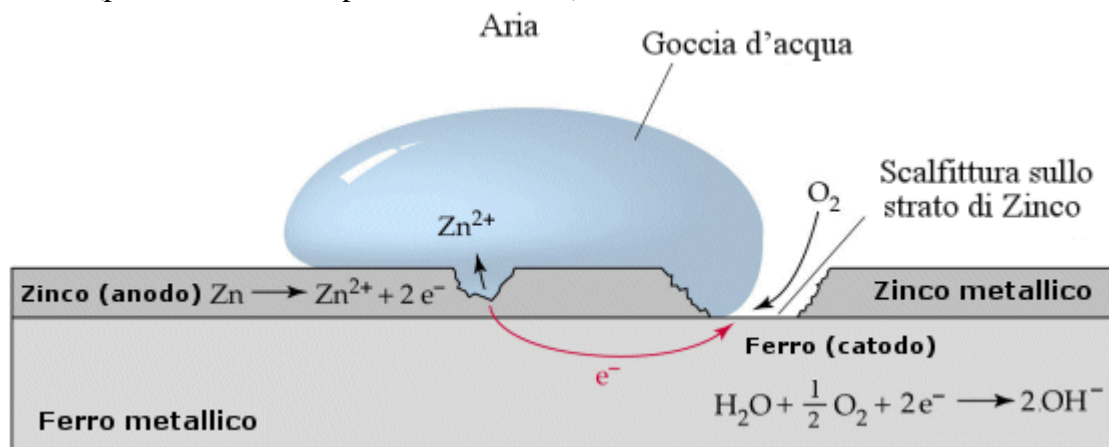
Ad esempio il rame ($E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$) all'aria umida viene ossidato con formazione di idrossido rameico il quale reagisce in parte con la CO2 disciolta in acqua per dare un carbonato monobasico rameico, responsabile della patina verde che ricopre il metallo esposto all'aria (verderame)

$$Cu(OH)_2 + H_2CO_3 \Rightarrow [Cu(OH)]_2CO_3 + 2\ H_2O$$

Lo zinco si comporta in modo analogo formando sulla sua superficie uno strato passivante costituito da ossido ZnO e carbonato basico $[Zn(OH)]_2CO_3$.

La passivazione dell'alluminio può essere addirittura effettuata artificialmente, ottenendo uno strato di ossido più spesso, utilizzando il metallo come anodo in una cella elettrolitica. In tal modo lo strato superficiale del metallo si ossida e si ottiene l'**alluminio anodizzato**.

3) *Prevenzione della corrosione*
Per proteggere il ferro dalla corrosione (si calcola che circa il 20% della produzione annua mondiale di ferro venga utilizzata per sostituire il metallo arrugginito) è necessario impedire che la coppia $H_2O,O_2/OH^-$ sia in grado di esercitare i suoi effetti.

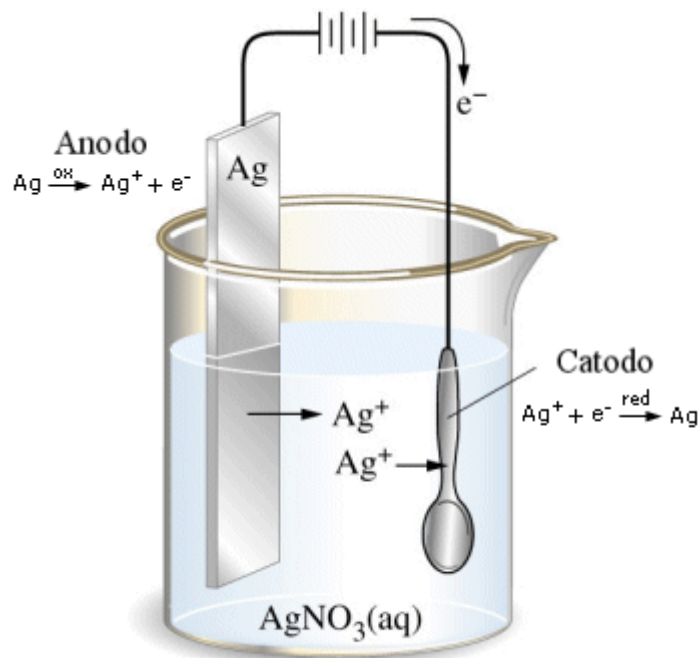
Una soluzione semplice è quella di ricoprire il ferro con una vernice antiruggine contenente sostanze chimiche, come il minio Pb_3O_4, il quale, avendo un potenziale normale di +1,45 V, non può essere ossidato dall'aria umida.
Naturalmente le vernici antiruggine rappresentano una soluzione per piccole strutture metalliche e comunque di non lunga durata, non essendo in grado di aderire permanentemente alla superficie metallica.

Una soluzione più duratura è quella di rivestire il ferro con uno strato sottile di un metallo con potenziale di riduzione più basso del ferro stesso, ma in grado di subire il fenomeno della passivazione come ad esempio lo zinco.
Il **ferro zincato** viene egregiamente protetto dalla corrosione, sia perché in superficie si forma uno strato inerte di ossidi e carbonati di zinco, sia perché, anche se lo strato di zinco viene scalfito ed il ferro esposto agli agenti atmosferici, lo zinco ne previene ulteriormente la corrosione ossidandosi al posto del ferro (presenta infatti un potenziale minore).

La zincatura può essere effettuata immergendo il ferro nello zinco fuso (automobili) o usando l'oggetto da zincare come catodo in una cella elettrolitica contenente un sale di zinco (**galvanizzazione**)

Non così accadeva con il **ferro stagnato** (latta), in quanto lo stagno presenta un potenziale di riduzione (-0,14 V) più elevato del ferro. Una volta scalfita la superficie stagnata il ferro arrugginisce.
Per lo stesso motivo non si dovrebbero fissare oggetti di rame (ad esempio grondaie) con chiodi di ferro, in quanto il rame presenta un potenziale superiore al ferro e tende quindi ad ossidarlo rapidamente (in presenza di una soluzione elettrolitica come può essere l'umidità atmosferica che si condensa sulle superfici metalliche).
Naturalmente non è possibile zincare strutture metalliche di grandi dimensioni come navi o ponti. In tal caso è sufficiente collegare la struttura ad una placca di metallo a potenziale minore, detto **anodo sacrificale** (in genere Zinco o Magnesio) che si ossida al posto del ferro. Naturalmente tali placche vanno periodicamente sostituite.

4) *Galvanoplastica*

Il processo di galvanizzazione, che abbiamo visto essere utilizzato per zincare e proteggere il ferro dalla corrosione, può essere utilizzato anche per ricoprire (placcare) oggetti anche con metalli diversi, sia per protezione che a scopi decorativi.

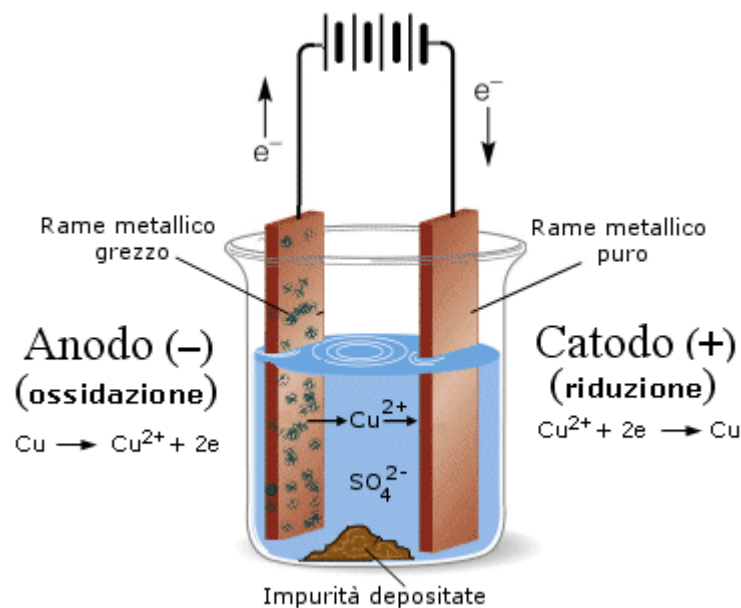
Se ad esempio vogliamo argentare un oggetto di ferro è sufficiente utilizzarlo come catodo in una cella elettrolitica contenente un sale di argento (ad esempio $AgNO_3$), mentre all'anodo useremo un elettrodo di argento metallico. In tal modo l'argento metallico si ossida passando in soluzione come Ag^+, mentre al catodo gli ioni Ag^+ si depositano come argento metallico.

Galvanoplastica (argentatura)

In modo analogo si possono eseguire altre placcature elettrolitiche come dorature, nichelature, cromature etc. Quando l'oggetto da rivestire non è un conduttore lo si può rendere tale ricoprendolo con una vernice conduttrice (ad esempio polvere di grafite).

Quando l'operazione viene eseguita rendendo conduttrice la parte interna di uno stampo è possibile far depositare il metallo all'interno dello stesso ottenendo in tal modo oggetti metalli per via elettrolitica.

6) *Raffinazione elettrolitica dei metalli*

Con un processo analogo alla placcatura elettrolitica è possibile procedere alla raffinazione dei metalli. Se infatti in una soluzione elettrolitica che contenga un sale del metallo da raffinare, usiamo come anodo il metallo grezzo da raffinare e come catodo una lamina dello stesso metallo allo stato puro, il processo elettrolitico porterà in soluzione l'anodo ossidandolo, mentre depositerà al catodo metallo puro riducendo gli ioni metallici in soluzione.

Ad esempio per la raffinazione elettrolitica del rame si immergono gli elettrodi di rame (l'anodo impuro, il catodo puro) in una soluzione di solfato rameico e acido solforico.

7) *L'acido solforico*
Si può ottenere eseguendo l'elettrolisi di un solfato di un metallo il cui potenziale di riduzione sia sufficientemente elevato (maggiore di E_{H^+/H_2} e di E_{H_2O/H_2}), in modo da ridursi al catodo al posto degli ioni H^+ o dell'acqua. Ad esempio eseguendo l'elettrolisi del solfato rameico $CuSO_4$, al catodo si deposita rame metallico ($E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34V$), mentre all'anodo si libera ossigeno (lo ione solfato ha un potenziale di riduzione troppo elevato per potersi ossidare ($E^o_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = +2{,}05V$).

Si tenga presente che in una soluzione di solfato rameico il calcolo dei potenziali tramite l'equazione di Nernst deve tener conto del fatto che tale sale da idrolisi acida e quindi il pH ≠ 7.
Gli ioni rameici Cu^{2+} in acqua formano un complesso di coordinazione con 6 molecole d'acqua (ione esaacquo rameico), il quale si comporta come un acido debole dissociandosi secondo la reazione

$$Cu(H_2O)_6^{2+} \quad \rightarrow \; [Cu(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+$$

in uno ione pentaacquo-monossi-rameico e uno ione H^+. La costante di dissociazione acida dello ione rameico esacoordinato è pari a $k_a = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$.
La concentrazione di ioni H^+ di una soluzione 1 M di solfato rameico sarà pertanto

$$\left[H^+\right] = \sqrt{C_{iniz} \cdot K_a} = \sqrt{1 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-7}} = 4 \cdot 10^{-4} mol/l$$

ed il pH = - log $4 \cdot 10^{-4}$ = 3,4

A pH 3,4 il potenziale dell'Idrogeno diventa quindi

$$E_{H^+/H_2} = E^o_{H^+/H_2} - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{[H_2]}{\left[H^+\right]^2} = 0 - 0,20 = -0,20\ V$$

o, applicando la relazione che lega il potenziale dell'Idrogeno ad 1 atm direttamente al pH

$$E_{H^+/H_2} = -0,05916 \cdot pH = -0,05916 \times 3,4 = -0,20\ V$$

si riduce quindi il rame che presenta un potenziale superiore.

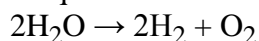
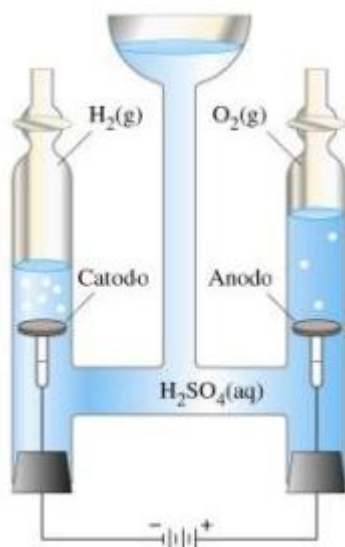
Sempre a pH 3,4 il potenziale di riduzione dell’acqua, che compete per la scarica all'anodo diventa

$$E_{O_2/H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} - 0,05916 \cdot pH = 1,299 - 0,05916 \cdot pH = +1,03\ V$$

All'anodo continua a liberarsi ossigeno in quanto il potenziale di riduzione dell'anione solfato rimane di gran lunga più elevato.

8) *Elettrolisi dell'acqua*

Se al posto del solfato rameico tentiamo di effettuare l'elettrolisi di un solfato di un metallo il cui potenziale di riduzione sia meno elevato rispetto a quello delle altre coppie redox che competono per la riduzione (ad esempio solfato di sodio $E^o_{Na^+/Na} = -2,71\ V$) oppure di una soluzione diluita di acido solforico, allora al catodo si svilupperà idrogeno, mentre all'anodo continuerà a svilupparsi ossigeno.
Si sarà in tal modo ottenuta l'elettrolisi dell'acqua

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

Il fenomeno risulta sensibile solo se in soluzione esiste un elettrolita che consenta la conduzione. Se tentiamo di effettuare l'elettrolisi dell'acqua pura il passaggio di corrente sarà praticamente nullo a causa della bassissima costante di dissociazione dell'acqua, ed il processo elettrolitico assolutamente trascurabile. Si noti come per ogni molecola di ossigeno se ne liberino due di idrogeno e dunque l’idrogeno liberato occupa un volume doppio dell’ossigeno.

La tensione teorica di decomposizione dell’acqua è, come abbiamo già avuto modo di vedere, indipendente dal pH e pari a 1,229 V. I potenziali di riduzione dell’Idrogeno e dell’Ossigeno presentano infatti la medesima dipendenza dal pH, diminuendo di 0,05916 V per ogni aumento di un punto del pH

$$E_{H^+/H_2} = -0,05916 \cdot pH$$

$$E_{O_2/H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} - 0,05916 \cdot pH$$

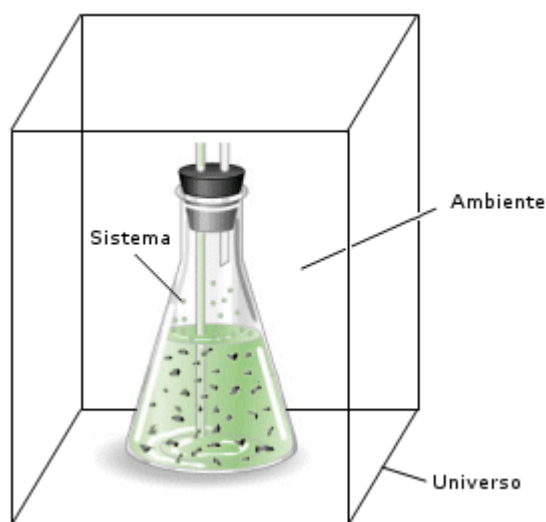
Tuttavia l’elettrolisi dell’acqua per avvenire necessita di una tensione superiore, a causa essenzialmente dei fenomeni di sovratensione dell’Ossigeno che su elettrodi di Platino è dell’ordine di 0,4-0,8 V a seconda della densità di corrente utilizzata.

19 Elementi di termodinamica chimica

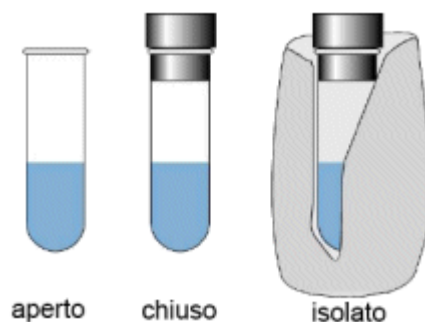
Per descrivere in modo completo una reazione chimica non è sufficiente specificare il numero di moli di reagenti e prodotti di reazione che vi partecipano, ma è necessario descrivere anche i fenomeni energetici che l'accompagnano.
Tale descrizione è compito della termodinamica la quale permette di stabilire se una reazione chimica, scritta sulla carta, avvenga effettivamente in pratica.
In definitiva, attraverso lo studio delle trasformazioni energetiche che accompagnano sempre i fenomeni chimici, è possibile evidenziare i criteri di spontaneità delle reazioni e definire quali sono le condizioni termodinamiche affinché una reazione possa prodursi con la massima efficienza.

E' bene comunque ricordare che la termodinamica, occupandosi dei sistemi al punto di equilibrio, non è in grado di stabilire con che velocità una reazione avviene, ma solo se si produce e in che proporzione.

19.1 I sistemi termodinamici

Il termine **sistema** viene qui impiegato per descrivere la regione di spazio cui vengono limitate le nostre osservazioni. Tutto ciò che non appartiene al sistema è detto **ambiente esterno** o **intorno** del sistema. Il sistema più il suo intorno costituiscono complessivamente l'**universo.**
In linea di principio l'universo è costituito dall'universo propriamente detto, ma in pratica con questo termine si indica solo il sistema e quella parte dell'ambiente esterno con cui il sistema è a diretto contatto. Un sistema chimico è tipicamente composto dalle specie chimiche coinvolte nella reazione, mentre possiamo in pratica limitare l'ambiente esterno al recipiente che le contiene ed alla porzione di spazio circostante con cui il sistema intrattiene eventuali scambi di energia e/o di materia.

a) Si definiscono *aperti* i sistemi in grado di scambiare energia e materia con l'ambiente

b) Si definiscono *chiusi* i sistemi in grado di scambiare solo energia con l'ambiente

c) Si definiscono *isolati* i sistemi che non sono in grado di effettuare scambi con l'ambiente.

Come tutti i sistemi anche un sistema chimico possiede energia.

L'***energia** viene definita come la capacità di compiere lavoro o di trasferire calore*. Le unità di misura dell'energia sono quindi le stesse del lavoro e del calore.

Il **calore (*q*)** è l'energia termica trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di differenze di temperatura.
Il **lavoro (*w*)** è l'energia trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di una forza che opera su una distanza.

lavoro = *forza x* distanza

Le unità di misura maggiormente utilizzate in chimica sono il **joule** (1 J = Newton · metro = 1 $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$) e la **caloria** (1 cal = energia necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di 1 g d'acqua)

$$1\ cal = 4{,}184\ J$$

19.2 Funzioni di stato e di percorso

Il valore assunto da una **funzione di stato** dipende solamente dalle condizioni in cui si trova il sistema. È una caratteristica del sistema ed è indipendente dal modo in cui il sistema sia giunto in quelle condizioni. Sono funzioni di stato la temperatura, il volume, l'energia.

Il valore assunto da una **funzione di percorso** dipende dal percorso effettuato ed è una caratteristica del processo in esame. Sono funzioni di percorso il lavoro e il calore.

Ad esempio, l'altezza di una montagna è indipendente dal tragitto effettuato per arrivarci (l'altezza è una funzione di stato), mentre la lunghezza della strada dipende dal tragitto scelto per arrivare in cima (la lunghezza della strada e una funzione di percorso).

19.3 Energia interna (*E*)

L'energia posseduta da un sistema viene definita **Energia interna *E*** (spesso indicata anche come ***U***).
L'energia interna di un sistema dipende esclusivamente dalla **pressione**, dalla **temperatura**, dal **volume** e dalla **composizione chimica** del sistema (tipo ed intensità delle interazioni tra particelle costituenti).
Per questo motivo l'energia interna è una *funzione di stato*. Il suo valore dipende cioè dallo stato termodinamico del sistema e non dal modo in cui tale condizione è stata raggiunta.
L'energia interna di 100 g di acqua a 25°c e 1 atm è la medesima che l'acqua sia stata ottenuta per condensazione di 100 g di vapore, per reazione tra idrogeno ed ossigeno o per liquefazione di 100 g di ghiaccio.

Inoltre l'energia interna è una *proprietà estensiva*, è cioè proporzionale alla quantità di materia presente nel sistema.
100 g di acqua a 25°C e 1 atm possiedono un'energia interna doppia rispetto a 50 g di acqua nelle stesse condizioni termodinamiche.

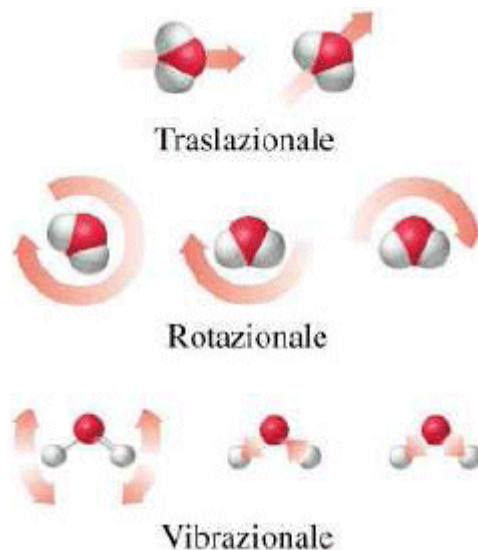
L'energia interna di un sistema chimico è uguale alla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale di tutte le molecole che formano il sistema.ed è associata ai moti traslatori, rotazionali, vibrazionali, elettronici e nucleari delle molecole, nonché alle interazioni interatomiche (legami intramolecolari) ed intermolecolari.

$$E = \Sigma (E_c + E_p)$$

L'energia interna non include invece l'energia cinetica e potenziale associata al sistema nel suo complesso, ad esempio, se il sistema è in movimento o si trova in un campo gravitazionale o elettromagnetico.

L'**energia cinetica** di un corpo (E_c) è la capacità di compiere lavoro per effetto del suo moto. Essa dipende dalla massa m e dalla velocità v ed è pari a

$$E_c = \tfrac{1}{2} m v^2$$

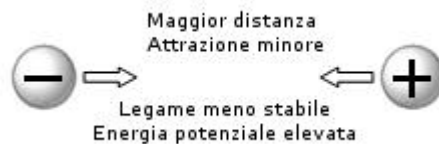
Come abbiamo già anticipato, nel caso di un sistema di molecole, l'energia cinetica non è legata solo al movimento di traslazione, ma vi sono altri contributi connessi con i moti di rotazione e di vibrazione interna delle singole particelle.

La meccanica statistica dimostra che il valore medio dell'energia cinetica di un sistema di particelle è legato alla temperatura del sistema dalla relazione

$$\overline{E}_c = \tfrac{3}{2} kT$$

E dunque l'energia cinetica di un sistema rappresenta la sua **energia termica**.

L'**energia potenziale** di un corpo è la sua capacità di compiere lavoro per effetto della sua posizione o dello stato in cui si trova.

Nel caso di un sistema di particelle l'energia potenziale viene comunemente definita **energia chimica** o di legame e presenta due componenti fondamentali. Una legata alla posizione reciproca delle molecole il cui valore dipende dalle forze attrattive intermolecolari (forze di Van der Waals), l'altra che dipende dalla posizione reciproca assunta dai protoni e dagli elettroni all'interno degli atomi e dalle interazioni elettromagnetiche che si producono tra le loro cariche e dunque dai legami chimici interatomici (covalente, ionico e metallico).

Quando effettuiamo un lavoro per allontanare due corpi che si attraggono (come accade tra molecole o tra elettroni e nuclei) allora l'energia potenziale del sistema aumenta e le forze di attrazione tra i corpi diminuiscono.

Al contrario quando lasciamo che due corpi che si attraggono si avvicinino l'energia potenziale diminuisce e le forze di attrazione tra i corpi aumentano.

Le reazioni chimiche sono sempre accompagnate da modificazioni energetiche in cui l'energia potenziale varia a causa delle modificazioni delle posizioni reciproche di atomi e di elettroni che si riassestano per occupare nuove posizioni nelle molecole dei prodotti di reazione.
In altre parole ogni reazione chimica avviene grazie alla rottura ed alla formazione di legami che modificano l'intensità delle forze all'interno delle molecole e tra le molecole, andando a modificare l'energia potenziale del sistema.

Se i nuovi legami che si formano sono più deboli il sistema presenta un'energia potenziale maggiore rispetto a quella che caratterizzava nel complesso le molecole dei reagenti.
Se al contrario i nuovi legami che si formano sono più forti il sistema presenta un'energia potenziale minore rispetto a quella che caratterizzava nel complesso le molecole dei reagenti.

Se il sistema è isolato e non può quindi scambiare energia con l'ambiente esterno la reazione avviene grazie alla conversione di parte dell'energia interna da cinetica in potenziale o viceversa (trasformazione adiabatica).
In altre parole una reazione in un sistema isolato trasforma sempre parte dell'energia cinetica delle molecole (energia termica) in energia potenziale (energia chimica di legame) ed il sistema si raffredda, o, viceversa, trasforma parte dell'energia di legame in energia termica ed il sistema si riscalda.

Tale affermazione è una conseguenza del **primo principio della termodinamica** che afferma che *l'energia non si può né distruggere né creare, ma può solo essere convertita da una forma in un'altra*.

Se invece il sistema può scambiare energia con l'intorno, il primo principio della termodinamica ci informa che la quantità di energia che il sistema scambia con l'ambiente esterno è esattamente pari alla sua variazione di energia interna.
In altre parole l'energia totale dell'universo (sistema + ambiente esterno) rimane sempre costante.
In realtà non è possibile calcolare l'energia interna di un sistema, ma solo le variazioni di energia che caratterizzano due stati diversi di un sistema (ciò è dovuto al fatto che parte dell'energia interna di un sistema è costituita da energia potenziale di cui, come sappiamo, non è possibile determinare un valore assoluto).

Se ad esempio un sistema chimico reagisce trasformando dei reagenti in prodotti di reazione, noi siamo in grado di misurare solo la variazione di energia interna ΔE che si verifica durante la reazione, espressa come differenza tra l'energia interna dei prodotti di reazione (energia interna dello stato finale, E_f) e l'energia interna dei reagenti (energia interna dello stato iniziale, E_i)

$$\Delta E = E_f - E_i$$

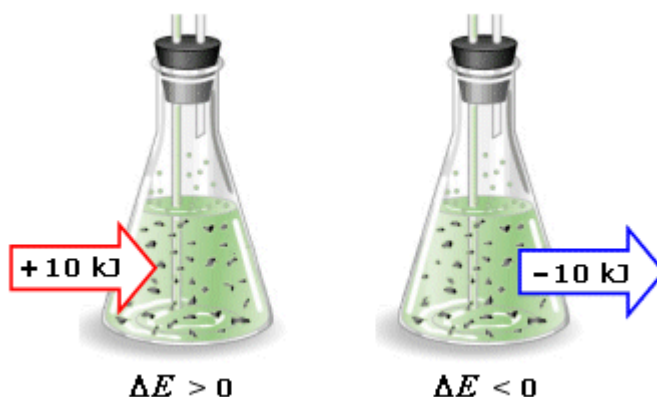
Non ci è invece possibile misurare i valori assoluti di E_f ed E_i.

In un sistema isolato $\Delta E = 0$ e la reazione avviene per conversione interna di una forma di energia in un'altra (cinetica in potenziale, o viceversa).

Nella maggior parte delle reazioni chimiche il sistema è in grado di scambiare energia con l'ambiente, per cui $\Delta E \neq 0$.

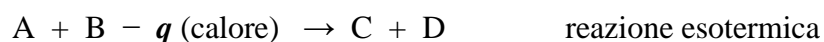
19.3.1 Variazioni dell'energia interna *E* di un sistema chimico

Durante una reazione chimica l'energia interna di un sistema può variare essenzialmente poiché avvengono scambi di **calore *q*** e/o di **lavoro *w*** con l'ambiente esterno.
Determinare la variazione . ΔE di energia interna associata ad una reazione chimica significa misurare l’entità del calore e del lavoro scambiati dal sistema con l’ambiente.

Si tenga presente che i flussi di energia in uscita dal sistema, diminuendone l’energia interna, assumono valore negativo, mentre i flussi di energia in entrata nel sistema, aumentandone l’energia interna, assumono valore positivo.

Scambi di calore

Quando un sistema assorbe calore la sua energia interna aumenta, mentre quando un sistema cede calore la sua energia interna diminuisce. Per questo motivo al calore assorbito dal sistema viene assegnato valore positivo, mentre al calore ceduto viene assegnato valore negativo.

$$A + B + \boldsymbol{q} \text{ (calore)} \rightarrow C + D \qquad \text{reazione endotermica}$$

$$A + B - \boldsymbol{q} \text{ (calore)} \rightarrow C + D \qquad \text{reazione esotermica}$$

La reazione esotermica può ovviamente essere scritta anche riportando il calore di reazione con il segno positivo tra i prodotti di reazione

$$A + B \rightarrow C + D + \boldsymbol{q} \text{ (calore)} \qquad \text{reazione esotermica}$$

Supponiamo ora per semplicità che una reazione avvenga solo con scambio di calore tra il sistema e l'ambiente. Potremo allora scrivere

$$\Delta E = q$$

In assenza di lavoro, lo scambio di calore è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema
In pratica il calore scambiato in una reazione isocora (e in assenza di qualsiasi altro lavoro oltre a quello di espansione) può essere utilizzato come misura della variazione di energia interna di un sistema.

Prendiamo ad esempio la reazione di combustione del glucosio a 25°C ed 1 atm

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} + 2808 \text{ kJ/mol}$$

che possiamo anche scrivere

$$C_6H_{12}O_{6(g)} + 6O_{2(g)} - 2808 \text{ kJ/mol} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

a testimonianza del fatto che l'energia interna del sistema è diminuita di 2808 kJ per ogni mole di glucosio bruciato. Tale energia è stata completamente ceduta all'ambiente sotto forma di calore.
Per tale reazione possiamo scrivere

$$\Delta E = q = -2808 \ kJ/mol$$

In questo esempio il sistema ha scambiato solo calore con l'ambiente e per questo motivo la variazione di energia interna coincide con il calore scambiato, ma in generale durante le razioni chimiche un sistema può eseguire un lavoro sull'ambiente o, viceversa, l'ambiente può effettuare un lavoro sul sistema.

Scambi di lavoro
E' evidente che in questo caso l'energia interna del sistema varierà di conseguenza. Se il sistema esegue un lavoro sull'ambiente lo fa a spese della sua energia interna che diminuisce, mentre se l'ambiente effettua un lavoro sul sistema l'energia interna di quest'ultimo deve aumentare.
Per questo motivo al lavoro eseguito dal sistema viene assegnato valore negativo, mentre al lavoro subito dal sistema viene assegnato valore positivo.

Se teniamo quindi conto sia degli scambi di calore che del lavoro compiuto, la variazione di energia interna assume la forma

$$\boldsymbol{\Delta E = q + w}$$

Tale relazione esprime in modo completo il **primo principio della termodinamica**, *affermando che la variazione di energia interna di un sistema dipende dal calore scambiato con l'ambiente e dal lavoro eseguito durante la trasformazione.*

Nella maggior parte delle reazioni chimiche il lavoro prodotto durante le trasformazioni è legato alle variazioni di volume del sistema in seguito ad un cambiamento nel numero totale delle moli delle specie chimiche gassose. In questo caso il sistema è libero di espandersi (se il numero di moli aumenta) eseguendo un lavoro sull'ambiente contro la pressione esterna (in genere la pressione atmosferica) o di contrarsi (se il numero di moli diminuisce) subendo un lavoro da parte dell'ambiente.

Ora è semplice dimostrare che il lavoro di espansione eseguito da un gas contro una pressione esterna costante P è pari a

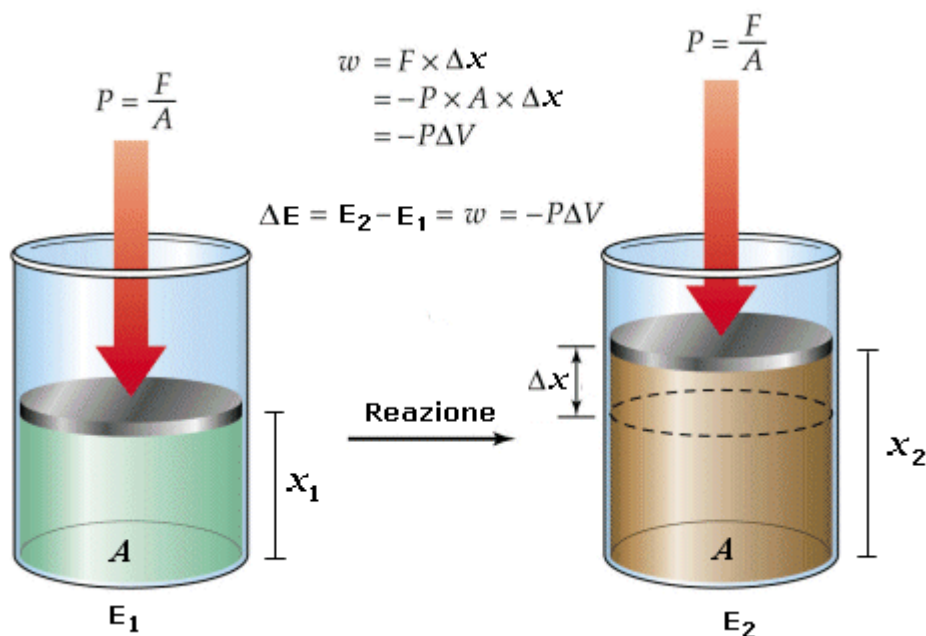
$$w_{esp} = - P \cdot \Delta V$$

mentre il lavoro di contrazione subito da un gas sottoposto alla pressione esterna costante P è pari a

$$w_{cont} = + P \cdot \Delta V$$

dove ΔV è la variazione di volume
Infatti il lavoro è dato dal prodotto di una forza F per lo spostamento Δx generato dalla medesima

$$w = F \cdot \Delta x$$

ricordando tuttavia che la Pressione è il rapporto tra una forza F e la superficie di area A sulla quale essa agisce $P = F/A$ e quindi $F = P \cdot A$, potremo scrivere $w = P \cdot A \cdot \Delta x = P \cdot \Delta V$

Ricordando infine che la variazione di volume ΔV è pari a

$$\Delta V = \frac{\Delta n \cdot R \cdot T}{P}$$

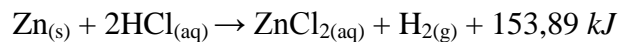
il lavoro compiuto sarà allora pari a

$$w = P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

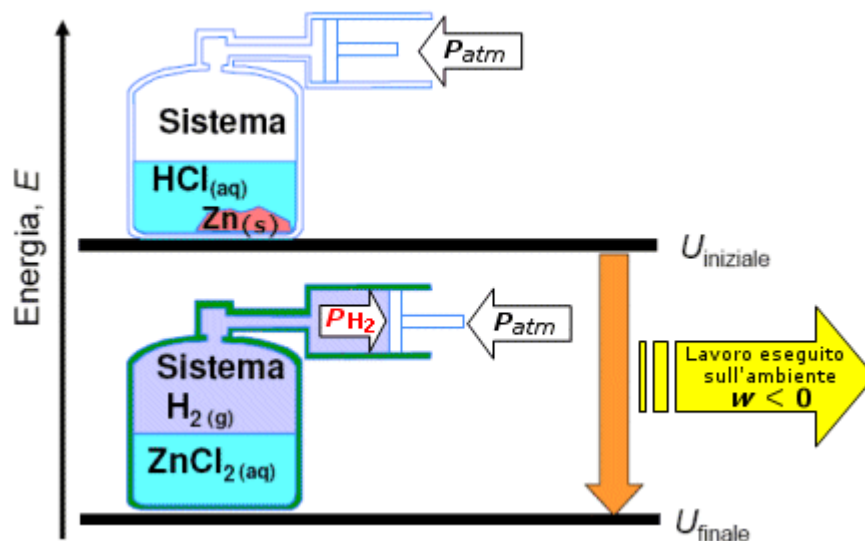
Usando per la costante dei gas il valore R = 8,314 $\frac{J}{mol \cdot K}$, si ottiene direttamente il lavoro espresso in joule.

Il sistema compie lavoro (*w* negativo, l'energia interna diminuisce)
Se durante la reazione il numero complessivo delle moli gassose aumenta il sistema si espande utilizzando parte della sua energia interna per eseguire un lavoro, in genere contro l'atmosfera sovrastante. Il lavoro eseguito va a diminuire l'energia interna del sistema.

Prendiamo ad esempio in considerazione la reazione a 25°C e 1 atm

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)} + 153,89\ kJ$$

La reazione libera 153,89 *kJ* sotto forma di calore ceduto all'ambiente, per cui l'energia interna del sistema diminuirà di conseguenza e potremo scrivere

$$q = -\ 153,89\ kJ$$

Durante la reazione si forma però una mole di idrogeno gassoso. Il sistema si espande compiendo un lavoro contro il peso dell'atmosfera sovrastante.

Calcoliamo allora il lavoro eseguito dal sistema durante l'espansione di 1 mole di idrogeno a 25°C e 1 atm

$$w = -\Delta n \cdot R \cdot T = -1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 2478\ joule = -2,478\ kJ$$

Possiamo allora affermare che non tutta l'energia ceduta dal sistema è stata dissipata come calore. Parte di essa è stata utilizzata dal sistema per eseguire un lavoro sull'ambiente pari a 2,48 kJ. Per questo

motivo l'energia interna del sistema dovrà diminuirà dello stesso valore e di conseguenza potremo scrivere

$$w = -2{,}48\ kJ$$

La variazione complessiva dell'energia interna, tenendo conto sia del calore ceduto che del lavoro eseguito sarà allora pari a

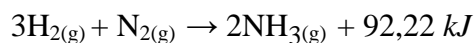
$$\Delta E = q + w = (-153{,}89\ \text{kJ}) + (-2{,}48\ \text{kJ}) = -156{,}37\ kJ$$

La diminuzione di energia interna risulta quindi in tal caso leggermente superiore alla cessione di calore, a causa del lavoro di espansione del sistema.

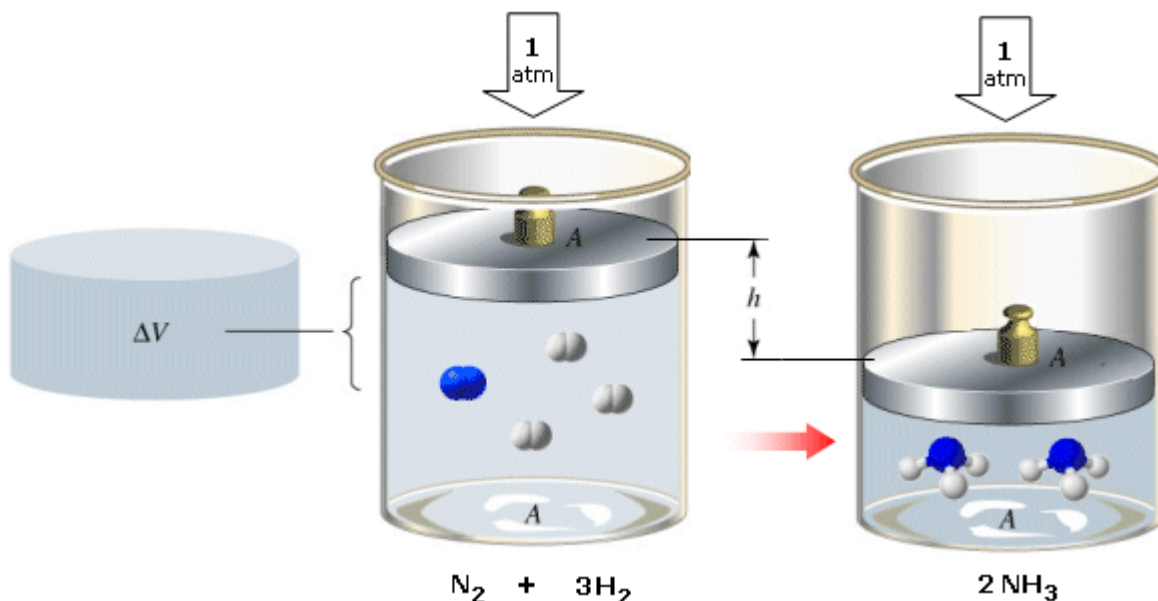
L'ambiente compie lavoro sul sistema (w positivo, l'energia interna aumenta)

Se durante la reazione il numero complessivo delle moli gassose diminuisce il sistema si contrae, subendo un lavoro di compressione, in genere da parte dell'atmosfera sovrastante. Il lavoro eseguito dall'ambiente va ad aumentare l'energia interna del sistema.

Prendiamo ad esempio in considerazione la reazione a 25°C e 1 atm

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)} + 92{,}22\ kJ$$

La reazione avviene dunque con cessione all'ambiente di 92,22 kJ. Scriveremo

$$q = -92{,}22\ kJ$$

Durante la reazione il volume del sistema si è ridotto da quello occupato dalle 4 moli dei reagenti gassosi, alle 2 moli del prodotto di reazione.

Calcoliamo allora il lavoro subito dal sistema durante la contrazione alla pressione di 1 atmosfera

$$w = P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T = 2 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = 4955\ J = 4{,}95\ kJ$$

Possiamo allora affermare che l'energia interna del sistema diminuisce in misura minore rispetto al calore ceduto, in quanto sul sistema viene compiuto del lavoro da parte dell'ambiente esterno pari a 4,95 kJ. Per questo motivo l'energia interna del sistema aumenterà di conseguenza e potremo scrivere

$$w = + 4{,}95\ kJ$$

La variazione complessiva dell'energia interna, tenendo conto sia del calore ceduto che del lavoro eseguito sarà allora pari a

$$\Delta E = q + w = (-92{,}22\ \text{kJ}) + (+4{,}95\ \text{kJ}) = -87{,}37\ kJ$$

La diminuzione di energia interna è quindi inferiore alla cessione di calore, in quanto la contrazione del sistema ha prodotto un leggero aumento di energia nel sistema.

Le reazioni che avvengono con diminuzione dell'energia interna di un sistema sono dette **esoergoniche** ($\Delta E < 0$).
Le reazioni che avvengono con aumento dell'energia interna di un sistema sono dette **endoergoniche** ($\Delta E > 0$).

19.4 Entalpia (*H*) e termochimica

Dagli esempi visti finora sulle interazioni che avvengono tra i sistemi chimici ed il loro intorno si è potuto osservare come gli scambi energetici più consistenti (quelli che incidono in misura maggiore sulla variazione dell'energia interna del sistema) sono quelli legati allo scambio di calore ***q*** tra il sistema ed il suo intorno.
Gli scambi di energia legati al lavoro compiuto sono in genere di minor entità e sono prevalentemente legati al lavoro di espansione o di contrazione del sistema (variazioni del volume ΔV). Ciò è dovuto al fatto che la maggior parte delle reazioni chimiche viene condotta a pressione atmosferica, lasciando che il sistema vari liberamente il proprio volume alla pressione costante di 1 atm (pressione atmosferica) in relazione al numero di moli gassose presenti all'equilibrio.

Se ad esempio facciamo avvenire la reazione precedente di sintesi dell'ammoniaca in un contenitore chiuso, in cui il volume sia costante, il sistema non subisce lavoro da parte dell'ambiente.
La variazione di energia interna è la stessa (l'energia interna è infatti una funzione di stato), ma mentre in precedenza il sistema dissipava sotto forma di calore anche il lavoro di contrazione subito dall'ambiente, ora dissipa solo l'energia proveniente dalla riorganizzazione dei legami chimici.

$$\Delta E = q + w = (-87{,}37\ \text{kJ}) + (0) = -87{,}37\ kJ$$

E' dunque fondamentale specificare se il *calore di reazione* (calore assorbito o ceduto durante la reazione) viene misurato a pressione costante q_p o a volume costante q_v.

In altre parole il calore di reazione a volume costante q_v è una misura della variazione dell'energia interna del sistema (essendo $w = 0$)

$$\Delta E = q_v$$

Tuttavia, come si è già detto, la maggior parte delle reazioni chimiche avviene a pressione costante, con il sistema, sottoposto alla pressione atmosferica, che risulta libero di variare il suo volume in funzione dell'eventuale variazione del numero di moli gassose che avviene durante la reazione

A questo proposito è di particolare interesse pratico l'**entalpia (*H*)**, una funzione di stato il cui utilizzo risulta conveniente nel caso di reazioni isobare (a pressione costante) e poiché i processi isobari sono estremamente frequenti, il concetto di entalpia è di comune utilizzo.

L'entalpia non è una funzione di stato che discende, come l'energia interna, da considerazioni di tipo logico relativamente agli scambi energetici di un sistema, ma è una funzione di stato definita arbitrariamente e *costruita* secondo la seguente relazione

$$H = E + P \cdot V$$

Consideriamo un sistema costituito da un liquido in presenza del suo vapore, contenuto in un cilindro chiuso da un pistone mobile a contatto con l'atmosfera. Se forniamo al sistema una quantità di calore q_p evapora liquido, aumenta il volume e il sistema compie il lavoro $w = - P (V_2 - V_1)$ sull'esterno. Quindi il primo principio può essere scritto nel modo seguente

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q_p + w = q_p - P(V_2 - V_1)$$

quindi, riordinando

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_p$$

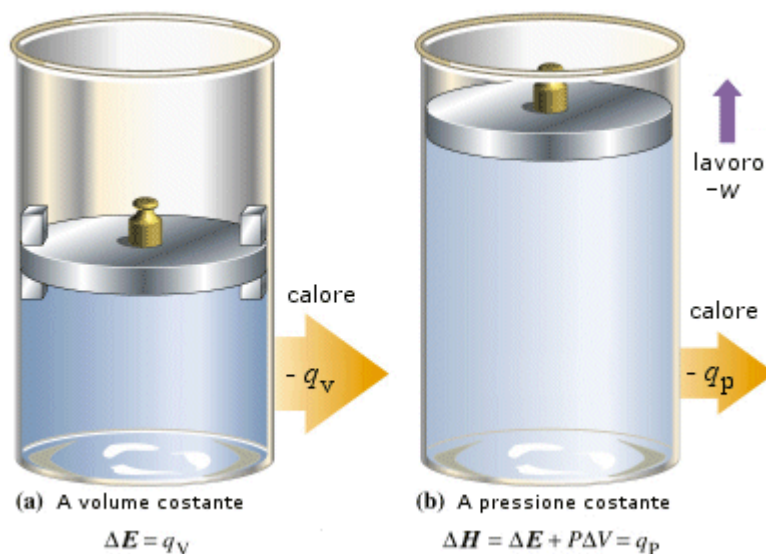
e dunque

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q_p$$

Si introduce pertanto la nuova funzione di stato ***Entalpia H***, la cui variazione ΔH è pari al calore di reazione q_p misurato a pressione costante. Ciò significa che la misura del calore di reazione effettuata a pressione costante permette di ottenere direttamente le variazioni di entalpia.

In pratica si usa misurare il calore di reazione a pressione costante e a volume costante per ottenere rispettivamente una misura di ΔH e ΔE. In definitiva

per reazioni a **pressione costante** $\Delta H = q_p$

per reazioni a **volume costante** $\Delta E = q_v$

Anche per l'entalpia non è possibile calcolare un valore assoluto, ma solo le sue variazioni (ΔH)
Essendo una funzione di stato la variazione di entalpia non dipende dal percorso seguito durante la trasformazione, ma solo dagli stati estremi. Così potremo scrivere

$$\Delta H = H_{finale} - H_{iniziale}$$

Ciò significa che la misura del calore di reazione effettuata a pressione costante permette di ottenere direttamente le variazioni di entalpia.

Naturalmente le reazioni che cedono calore all'ambiente presentano un ΔH negativo e sono dette **esotermiche**, mentre le reazioni che assorbono calore presentano un ΔH positivo e sono dette **endotermiche**

reazioni esotermiche $\Delta H < 0$

reazioni endotermiche $\Delta H > 0$

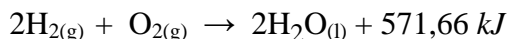
Per questo motivo spesso si sente affermare che l'entalpia è il contenuto termico o calorico di un sistema (il termine stesso deriva dal greco $\varepsilon\nu - \theta\alpha\lambda\pi o\varsigma$ = calore interno). Tale affermazione non è tuttavia corretta. Il calore non può infatti essere inteso come un'entità posseduta da un corpo (come avviene per l'energia interna o l'energia cinetica), in quanto esso è misurabile solo all'atto dello scambio tra due corpi a diversa temperatura.

L'entalpia a pressione costante è una funzione di stato molto utilizzata in chimica, poiché permette di tener conto degli scambi termici che avvengono durante le reazioni (calori di reazione).
Naturalmente la variazione di entalpia associata ad una reazione (calore scambiato a pressione costante), essendo l'entalpia una funzione di stato, dipende dai valori assunti dalle variabili di stato (P, V, T).
Allo scopo di standardizzare i dati si è perciò convenuto di misurare il calore scambiato alla pressione costante di 1 atmosfera e alla temperatura di 25°C.

Le variazioni di entalpia misurate in tali condizioni sono dette standard ed indicate come $\Delta H°$.
Inoltre, poiché non è possibile assegnare un valore assoluto all'entalpia dei diversi composti chimici in condizioni standard (1 atm e 25°C), si è convenuto di prendere come stato entalpico di riferimento, assegnando loro $H° = 0$, gli elementi chimici nel loro stato standard.

In tal modo la variazione di entalpia che intercorre nella reazione di sintesi di un composto a partire dai suoi elementi costituenti può essere convenzionalmente assunta come **entalpia di formazione** del composto stesso.

Sia ad esempio la reazione di sintesi dell'acqua (a pressione atmosferica) a partire dagli elementi costituenti nel loro stato standard

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 571{,}66\ kJ$$

La reazione è esotermica

$$\boldsymbol{q_p} = -571{,}66\ kJ$$

ed avvenendo a pressione costante

$$\Delta H° = \boldsymbol{q_p} = -571{,}66\ kJ$$

Ma la variazione di entalpia è pari a

$$\Delta H° = H°_{\text{finale}} - H°_{\text{iniziale}} = H°_{\text{acqua}} - (H°_{\text{idrogeno}} + H°_{\text{ossigeno}})$$

essendo convenzionalmente l'entalpia standard degli elementi pari a zero, avremo

$$(H°_{\text{idrogeno}} + H°_{\text{ossigeno}}) = 0$$

e quindi, l'entalpia di formazione di 2 moli di acqua sarà pari a

$$\Delta H° = H°_{\text{acqua}} - (H°_{\text{idrogeno}} + H°_{\text{ossigeno}}) = H°_{\text{acqua}} - 0 = H°_{\text{acqua}} = -571{,}66\ kJ$$

Naturalmente il valore per mole sarà pari a

$$\Delta H^o_{H_2O} = -241{,}66\, kJ/mol$$

Le entalpie di formazione standard di molti composti si trovano tabulate assieme ai $\Delta H°$ di combustione, ai $\Delta H°$ di fusione, ai $\Delta H°$ di evaporazione etc.
I valori di entalpia tabulati per i diversi composti possono essere utilizzati per calcolare i calori di reazione di trasformazioni chimiche anche molto complesse.
Le regole di combinazione delle entalpie dei vari composti nelle trasformazioni chimiche sono dettate dalle due leggi della termochimica: la **legge di Lavoisier-Laplace** e la **legge di Hess**
.

19.4.1 Legge di Lavoisier-Laplace (1780)

Il calore richiesto per decomporre una sostanza è uguale al calore sviluppato durante il processo di formazione.
Possiamo riformulare in termini moderni l'enunciato di tale legge, affermando che *se si inverte il verso di una reazione chimica è sufficiente invertire il segno del ΔH, mantenendone inalterato il valore assoluto*.
Prendiamo ad esempio la reazione di decomposizione dell'ammoniaca a 25°C

$$2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta H° = +\,92{,}22\ kJ$$

Per la legge di Lavoisier-Laplace possiamo prevedere che la reazione opposta, di sintesi, presenti una variazione di entalpia uguale e contraria

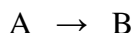
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)} \qquad \Delta H° = -\,92{,}22\ kJ$$

19.4.2 Legge di Hess (1840)

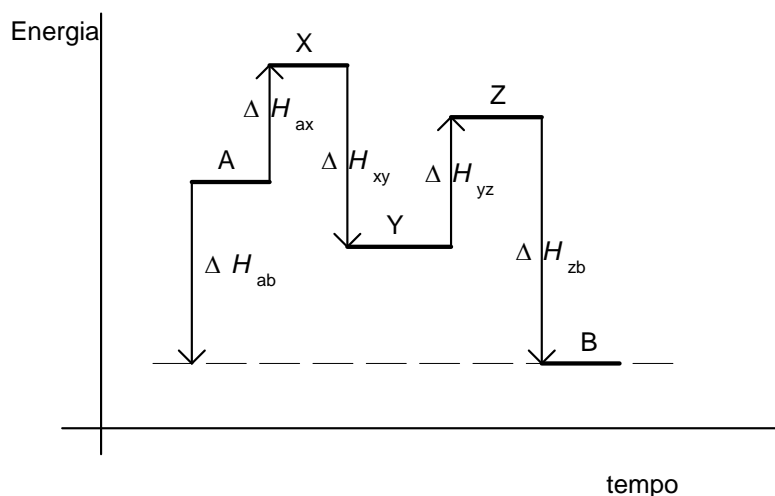
La somma algebrica dei calori prodotti o assorbiti durante un processo chimico a più stadi è uguale al calore prodotto o assorbito nel caso la stessa reazione avvenga attraverso uno stadio unico.

In termini moderni la legge di Hess afferma che il ΔH di una reazione può essere ottenuto mediante somma algebrica dei ΔH dei singoli stadi in cui si può eventualmente suddividere la reazione stessa.

Supponiamo ad esempio che la reazione

$$A \rightarrow B$$

possa essere suddivisa nei seguenti stadi

$$A \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow B$$

possiamo allora rappresentare le relative variazioni di entalpia attraverso il seguente grafico

e la legge di Hess attraverso la seguente relazione

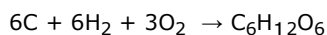
$$\Delta H_{ab} = \Delta H_{ax} + \Delta H_{xy} + \Delta H_{yz} + \Delta H_{zb}$$

Naturalmente entrambe le leggi della termochimica sono una diretta conseguenza del fatto che l'entalpia è una funzione di stato e i valori che essa assume negli stati iniziale e finale sono indipendenti dal percorso effettuato.

Applicando le leggi della termochimica è possibile calcolare valori di $\Delta H°$ non tabulati e calori di reazione che non possono essere misurati sperimentalmente.

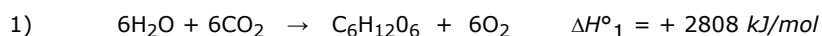
Esempio 1
Vogliamo calcolare il $\Delta H°$ di formazione del glucosio, sapendo che il suo $\Delta H°$ di combustione è pari a - 2808 *kJ/mol* e che il $\Delta H°$ di formazione dell'anidride carbonica gassosa e dell'acqua liquida sono rispettivamente -393,51 *kJ/mol* e -285,83 kJ/mol.

Il problema chiede di calcolare la variazione di entalpia della reazione di sintesi del glucosio a partire dagli elementi che lo costituiscono

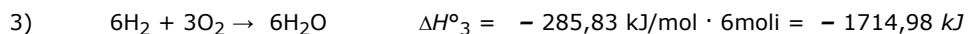
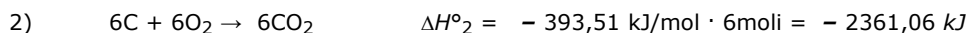
$$6C + 6H_2 + 3O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Conosciamo il $\Delta H°$ di combustione del glucosio

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2 \qquad \Delta H° = -2808\ kJ/mol$$

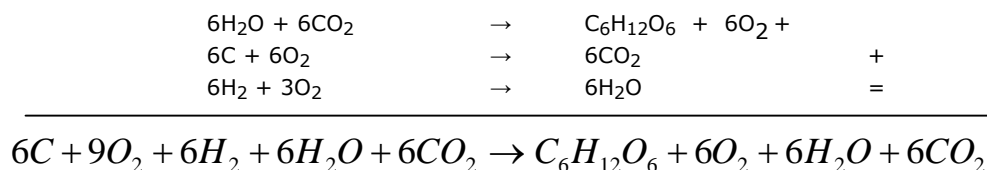
Per la legge di Lavoisier-Laplace il $\Delta H°$ della reazione inversa vale

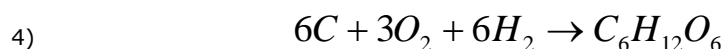
1) $6H_2O + 6CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad \Delta H°_1 = +2808\ kJ/mol$

Conosciamo inoltre i $\Delta H°$ di formazione dell'anidride carbonica e dell'acqua. Per 6 molecole possiamo scrivere

2) $6C + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 \qquad \Delta H°_2 = -393{,}51\ kJ/mol \cdot 6moli = -2361{,}06\ kJ$

3) $6H_2 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O \qquad \Delta H°_3 = -285{,}83\ kJ/mol \cdot 6moli = -1714{,}98\ kJ$

Osserviamo ora come sommando, membro a membro, le reazioni 1), 2) e 3) si possa ottenere la reazione di formazione del glucosio dai suoi elementi, di cui vogliamo calcolare l'entalpia

$6H_2O + 6CO_2$	$\rightarrow$	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2$	+
$6C + 6O_2$	$\rightarrow$	$6CO_2$	+
$6H_2 + 3O_2$	$\rightarrow$	$6H_2O$	=

$$6C + 9O_2 + 6H_2 + 6H_2O + 6CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O + 6CO_2$$

Semplificando le specie chimiche che compaiono in entrambi i membri si ottiene

4) $$6C + 3O_2 + 6H_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Poiché dunque la reazione 4) si può ottenere come somma delle tre reazioni parziali precedenti, applicando la legge di Hess, possiamo calcolare il suo $\Delta H°$ come somma dei tre $\Delta H°$ parziali.

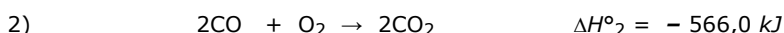
$$\Delta H°_4 = \Delta H°_1 + \Delta H°_2 + \Delta H°_3$$

$$\Delta H°_4 = (+2808) + (-2361{,}06) + (-1714{,}98) = -1268{,}04\ kJ$$

Esempio 2
La determinazione sperimentale del $\Delta H°$ di formazione dell'ossido di carbonio dagli elementi è estremamente difficoltosa, in quanto, oltre all'ossido di carbonio si forma sempre una certa quantità di anidride carbonica. Il $\Delta H°$ può essere comunque calcolato per via teorica, applicando le leggi della termochimica.

La reazione di cui si vuole calcolare il $\Delta H°$ è la seguente

1) $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ $\qquad \Delta H°_1 = ?$

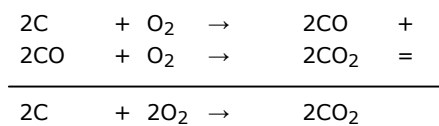
Tale reazione non si produce però mai da sola, poiché parte dell'ossido di carbonio reagisce con l'ossigeno per dare anidride carbonica, secondo la reazione

2) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ $\qquad \Delta H°_2 = -566{,}0\ kJ$

della quale possiamo misurare sperimentalmente il $\Delta H°$

3) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\qquad \Delta H°_3 = -393{,}5\ kJ$

della quale possiamo misurare sperimentalmente il $\Delta H°$, ottenendo la completa ossidazione, mediante combustione del carbonio con un eccesso di ossigeno.

Osserviamo ora che la reazione 3) può essere ottenuta come somma delle prime due

$$\begin{array}{lllll} 2C & + O_2 & \rightarrow & 2CO & + \\ 2CO & + O_2 & \rightarrow & 2CO_2 & = \\ \hline 2C & + 2O_2 & \rightarrow & 2CO_2 & \end{array}$$

Naturalmente bisognerà tener conto che il della reazione 3) dovrà essere moltiplicato per 2 per rendere omogeneo il numero di moli con le reazioni 1) e 2).
Potremo allora scrivere

$$\Delta H°_1 + \Delta H°_2 = \Delta H°_3$$

e quindi

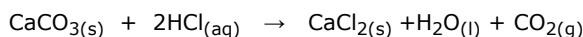
$$\Delta H°_1 = \Delta H°_3 - \Delta H°_2$$

$$\Delta H°_1 = (-787{,}0\ kJ) - (-566{,}0\ kJ) = -221{,}0\ kJ$$

Il $\Delta H°$ di formazione dell'ossido di carbonio (per mole di CO) a partire dagli elementi costitutivi sarà allora pari a

$$\Delta H° = -110{,}5\ kJ/mol$$

Esempio 3
In generale per calcolare il $\Delta H°$ di una reazione chimica è sufficiente sottrarre alla somma delle entalpie dei prodotti, la somma delle entalpie dei reagenti.
Si voglia ad esempio calcolare il $\Delta H°$ della seguente reazione

$$CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

sapendo che le entalpie di formazione (valori tabulati) delle diverse specie chimiche sono

$CaCO_{3(s)}$	$\Delta H° = -1206{,}9\ kJ/mol$
$HCl_{(aq)}$	$\Delta H° = -167{,}2\ kJ/mol$
$CaCl_{2(s)}$	$\Delta H° = -795{,}8\ kJ/mol$
$H_2O_{(l)}$	$\Delta H° = -285{,}8\ kJ/mol$
$CO_{2(g)}$	$\Delta H° = -393{,}5\ kJ/mol$

il $\Delta H°$ della reazione sarà allora pari a

$$\Delta H° = [(-795{,}8) + (-285{,}8) + (-393{,}5)] - [(-1206{,}9) + 2\cdot(-167{,}2)] = -66{,}2\ kJ$$

19.5 Entropia (S), Energia libera (G) e criteri di spontaneità

Le variazioni energetiche (ΔE o ΔH) che accompagnano una reazione chimica completano la descrizione che noi possiamo dare di una trasformazione e, nella maggior parte dei casi, forniscono delle indicazioni di massima sul verso naturale della reazione, in quanto la maggior parte delle reazioni esotermiche (ed esoergoniche) risulta spontanea.
D'altra parte esistono numerose eccezioni a questo assunto e non tutte le reazioni che presentano un ΔH (o un ΔE) negativo risultano poi spontanee.
Diventa perciò necessario individuare un criterio di spontaneità che ci permetta di prevedere il verso delle reazioni in modo esauriente e generale.

Inoltre la maggior parte delle reazioni non avviene in modo completo, ma si assesta in uno stato di equilibrio in cui vi è la presenza di una miscela di reagenti e prodotti di reazione in rapporti determinati e calcolabili sulla base dei valori delle costanti di equilibrio.
Dovremo pertanto stabilire un criterio di spontaneità in grado di descrivere non solo il verso naturale di una trasformazione, ma anche di giustificare perché un sistema tende in certe condizioni a raggiungere spontaneamente un punto di equilibrio piuttosto che un altro.

Il criterio generale che permette di prevedere il verso spontaneo di qualsiasi trasformazione, fisica o chimica che sia, e di descrivere la tendenza dei sistemi verso particolari condizioni di equilibrio discende dal *secondo principio della termodinamica*.

Vi sono diversi modi equivalenti con cui è possibile definire il secondo principio. Uno di questi ci permette di individuare contemporaneamente anche un criterio generale di spontaneità delle trasformazioni: il grado di disordine dell'universo può solo aumentare ed una trasformazione spontanea è sempre accompagnata da un aumento del disordine complessivo dell'universo.

Possiamo dunque prevedere che un sistema non si trovi in equilibrio fino a quando possa modificare il suo stato verso condizioni di maggior disordine complessivo. Esso evolverà spontaneamente verso stati maggiormente disordinati e le condizioni di equilibrio saranno invece caratterizzate da condizioni di massimo disordine.
E' a questo punto evidente che per effettuare delle previsioni relativamente al verso spontaneo delle trasformazioni e al raggiungimento di condizioni di equilibrio, dobbiamo essere in grado di quantificare e misurare il disordine di un sistema.

La funzione di stato in grado di misurare il disordine di un sistema è l'**entropia**.

Per l'entropia (S) di un sistema, a differenza di quanto avviene per le altre funzioni di stato, è possibile calcolare dei valori assoluti.

Il terzo principio della termodinamica afferma infatti che l'entropia è nulla per gli elementi chimici nella loro forma cristallina allo zero assoluto (0 K).

Il calcolo dell'entropia può essere effettuato utilizzando la relazione di Clausius

$$S = \frac{\Delta Q}{T}$$

dove
ΔQ = calore scambiato dal sistema
T = temperatura assoluta

oppure utilizzando la relazione di Boltzmann

$$S = k \cdot \log_e n$$

dove
k = costante di Boltzmann (R/N) = $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ *J/ K*
n = numero di diverse combinazioni di microstati in grado di dare lo stesso macrostato

Nella pratica le misure sperimentali di entropia si eseguono misurando le capacità termiche delle sostanze chimiche a temperature vicine allo zero assoluto (si misura cioè la quantità di calore assorbito per aumentare di 1 grado la temperatura per $T \rightarrow 0$).
L'entropia si misura in *J/ K* (Joule su Kelvin).

Le misure sperimentali di entropia per gli **elementi** allo stato puro a temperature vicine allo zero assoluto forniscono buone conferme del terzo principio della termodinamica (principio di Nernst), confermando che l'entropia di tali solidi cristallini in queste condizioni tende a zero.

I solidi elementari sono infatti formati da atomi tutti identici ed allo zero assoluto essi occupano in modo rigido delle posizioni perfettamente definite all'interno del reticolo cristallino. In queste condizioni il sistema è perfettamente ordinato e vi è un'unica configurazione possibile delle particelle che lo costituiscono. Applicando la relazione di Boltzmann, poiché n = 1, $S = k \cdot \ln 1 = 0$

Le misure sperimentali di entropia per i **composti** a temperature vicine allo zero assoluto forniscono invece valori di entropia superiori allo zero. Ad esempio l'entropia di 1 mole di ossido di carbonio CO a temperature tendenti a 0 *K* è pari a 4,6 *J/K*.
Nel caso di composti chimici infatti le molecole sono composti da atomi differenti. Nel caso dell'ossido di carbonio possiamo ad esempio supporre che le molecole di CO possano disporsi nel reticolo secondo due orientazioni distinte (CO e OC). Se il solido fosse composto da due sole molecole esse potrebbero dar luogo a $2^2 = 4$ combinazioni diverse. In tal caso n = 4

CO CO   CO OC   OC CO   OC OC

Se il solido fosse composto da tre molecole esse potrebbero dar luogo a $2^3 = 8$ combinazioni diverse.
Nel caso in questione, prendendo in considerazione una mole di CO e quindi $6{,}022 \cdot 10^{23}$ molecole, il numero di possibili combinazioni è

$$n = 2^{\left(6{,}022 \cdot 10^{23}\right)}$$

L'entropia teorica, calcolabile attraverso la relazione di Boltzmann è quindi

$$\mathrm{S} = \mathrm{k} \cdot \log_{\mathrm{e}} \mathrm{n} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot \log_{\mathrm{e}} 2^{\left(6{,}022 \cdot 10^{23}\right)} = 5{,}76\,J/K$$

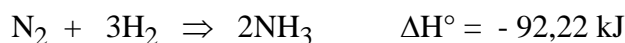
valore in buon accordo con i dati sperimentali.

Man mano che una sostanza viene riscaldata aumenta il suo disordine interno e quindi anche la sua entropia.

Anche per l'entropia è stato fissato uno stato standard che, in analogia a quanto convenuto per l'energia interna e per l'entalpia, è definito come l'entropia di una mole di sostanza a 25°C e 1 atm (S°). In pratica l'entropia molare standard di ogni sostanza viene calcolata misurando il calore assorbito da una mole di sostanza alle varie temperature fino ad arrivare a 298 K e sommando poi i diversi apporti calorici da 0 K a 298 K.
Una volta note le entropie standard delle diverse sostanze chimiche è possibile calcolare la variazione di entropia associata ad una reazione chimica come

$$\Delta S° = \Sigma S°_{prodotti} - \Sigma S°_{reagenti}$$

Ad esempio nella reazione

$$N_2 + 3H_2 \Rightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H° = -92{,}22 \text{ kJ}$$

la variazione di entropia della trasformazione è pari a

$$\Delta S^o = 2S^o_{NH_3} - \left(3S^o_{H_2} + S^o_{N_2}\right) = 2 \cdot 192{,}45 - (3 \cdot 130{,}68 + 191{,}61) = -198{,}75 \, J/K$$

L'entropia del sistema è diminuita. Ciò è dovuto al fatto che i prodotti di reazione sono costituiti da un numero minore di particelle tutte dello stesso tipo, mentre i reagenti sono costituiti da un numero maggiore di particelle e per di più di tipo diverso (azoto e idrogeno). I reagenti possono quindi configurarsi in un numero di modi diversi molto maggiore di quanto non riescano a fare i prodotti di reazione.
In generale possiamo prevedere che l'entropia (e quindi il disordine) di un sistema aumenti durante una reazione chimica quando aumenta il numero delle specie chimiche diverse ed il numero totale delle particelle (o moli) presenti.

Nonostante la reazione di sintesi dell'ammoniaca decorra con una diminuzione dell'entropia del sistema, essa risulta egualmente spontanea a 25°C.
Infatti per poter decidere sulla spontaneità o meno di una reazione non è sufficiente analizzare solo le variazioni di entropia del sistema, ma anche le variazioni di entropia che la trasformazione del sistema genera sull'ambiente.
In altre parole se la variazione di entropia del sistema, sommata alla variazione di entropia dell'ambiente (variazione di entropia dell'universo) indotta da una trasformazione risulta complessivamente positiva, allora la trasformazione risulta spontanea.

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0$$

Nelle reazioni chimiche a pressione costante (la maggior parte) la variazione di entropia dell'ambiente è direttamente collegabile al calore che il sistema scambia con il suo intorno. Così se il sistema subisce una trasformazione esotermica isobara cedendo all'ambiente una quantità di calore $Q = \Delta H$, è possibile dimostrare che la variazione di entropia dell'ambiente (a pressione e temperatura costanti) è pari a

$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{\Delta H}{T}$$

In altre parole è possibile calcolare la variazione di entropia dell'ambiente sulla base delle variazioni di entalpia del sistema.

Il criterio generale di spontaneità di una trasformazione potrà allora essere espresso come

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

Comunemente tale relazione viene riscritta nella forma

$$-T \cdot \Delta S_{totale} = \Delta H - T \cdot \Delta S_{sistema} < 0$$

Il prodotto $-T \cdot \Delta S_{totale}$ viene definito come variazione di una nuova funzione di stato, chiamata Energia libera G (da Gibbs, lo scienziato americano che per primo ne propose l'introduzione)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{sistema} < 0$$

Risulta pertanto spontanea una reazione per la quale la variazione totale di entropia è positiva o, utilizzando la funzione di stato G, per la quale risulti negativa la variazione di energia libera.

Applicando tale definizione alla reazione di sintesi dell'ammoniaca possiamo calcolare le variazioni di entropia totale e di energia libera e verificare che la reazione risulta spontanea.

$$\Delta S_{totale} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S_{ambiente} = -\frac{(-92.220J)}{298K} + (-198,75 J/K) = 309,46 - 198,75 = +110,71 J/K$$

Come si può osservare, nonostante la trasformazione produca una diminuzione dell'entropia del sistema (-198,75 J/K) lasciandolo più ordinato, il calore ceduto all'ambiente durante la reazione aumenta l'entropia dell'ambiente stesso (+ 309,46 J/K) in misura talmente sensibile che l'entropia totale dell'universo (sistema + ambiente) è destinata ad aumentare (+ 110,71 J/K) durante la reazione.

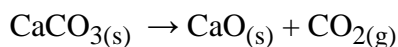
Il calcolo della variazione dell'energia libera ci fornisce naturalmente un valore negativo, confermandoci che la reazione è spontanea

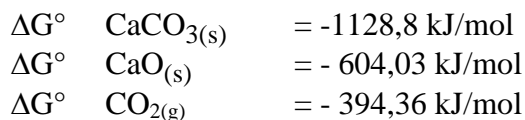
$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o_{sist} = (-92,22kJ) - \left[298K \cdot \left(-0,19875 \frac{kJ}{K}\right)\right] = (-92,22kJ) - (-59,23kJ) = -33,0kJ$$

Naturalmente anche per l'energia libera è stato definito uno stato standard.
Si definisce Energia libera molare standard ($\Delta G°$) di formazione di un composto la variazione di energia libera a 25°C ed 1 atm associata alla formazione di una mole del composto a partire dagli elementi semplici.
Convenzionalmente si pone (in analogia con quanto visto per l'Entalpia) pari a zero l'Energia libera degli elementi nel loro stato standard.
I valori dei $\Delta G°$ sono tabulati ed è naturalmente possibile utilizzarli per calcolare la variazione di energia libera associata a qualsiasi reazione, attraverso la seguente relazione

$$\Delta G° = \Sigma(\Delta G°_{prodotti}) - \Sigma(\Delta G°_{reagenti})$$

Si voglia ad esempio calcolare la variazione di Energia libera standard della seguente reazione

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

sapendo che i ΔG° di formazione dei diversi composti sono

ΔG°	$CaCO_{3(s)}$	= -1128,8 kJ/mol
ΔG°	$CaO_{(s)}$	= - 604,03 kJ/mol
ΔG°	$CO_{2(g)}$	= - 394,36 kJ/mol

$$\Delta G° = \Sigma(\Delta G°_{prodotti}) - \Sigma(\Delta G°_{reagenti}) = [(-604{,}03) + (-394{,}36)] - (-1128{,}8) = +130{,}41\ kJ$$

Essendo il ΔG° > 0 la reazione non è spontanea. E' naturalmente spontanea la reazione opposta.

Si può dimostrare che l'energia libera è una misura della massima quantità di lavoro non legato all'espansione che può eseguire un sistema, detto anche **lavoro utile**. Questo è il motivo per il quale l'energia di Gibbs è detta energia libera (anche se oggi si preferisce chiamarla energia di Gibbs).

19.6 Previsioni sulla spontaneità di una reazione

L'equazione di Gibbs per il calcolo dell'Energia libera è formata da un termine energetico (ΔH) e da un termine entropico (TΔS) che possono influire in modo diverso sulle variazioni di Energia libera del sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

Possiamo prendere in considerazioni 4 casi

1) *Reazioni esotermiche (ΔH < 0) con ΔS > 0 (aumento Entropia)*
Si tratta di reazioni **sicuramente spontanee**. E' infatti facile verificare che in tal caso la variazione del ΔG non può essere che negativa.

2) *Reazioni endotermiche (ΔH > 0) con ΔS < 0 (diminuzione Entropia)*
Si tratta di reazioni **sicuramente non spontanee**. E' infatti facile verificare che in tal caso la variazione del ΔG non può essere che positiva.

3) *Reazioni esotermiche (ΔH < 0) con ΔS < 0 (diminuzione Entropia)*
In tal caso il termine energetico e quello entropico si muovono in direzioni opposte. Il termine energetico (ΔH) tende a rendere spontanea la reazione, quello entropico (ΔS) tende a contrastarla. E' evidente che in questo caso è necessario verificare quale dei due termini prevale sull'altro. In generale il termine energetico risulta maggiore, a 25°C, rispetto al termine entropico, per cui **la maggior parte di queste reazioni risulta spontanea a temperatura ambiente**.
La spontaneità di tali reazioni tende invece ad annullarsi ad elevate temperature, in quanto il termine entropico diventa più importante, dovendo essere moltiplicato per T.
La sintesi dell'ammoniaca è un esempio di questo tipo di reazioni.

4) *Reazioni endotermiche (ΔH > 0) con ΔS > 0 (aumento Entropia)*
Anche in tal caso il termine energetico e quello entropico si muovono in direzioni opposte. Il termine entropico (ΔS) tende a rendere spontanea la reazione, quello energetico (ΔH) tende a contrastarla. Anche in questo caso è necessario verificare quale dei due termini prevale sull'altro. In generale il

termine energetico risulta maggiore, a 25°C, per cui **la maggior parte di queste reazioni non risulta spontanea a temperatura ambiente**.
Tali reazioni tendono invece a divenire spontanee ad elevate temperature, in quanto il termine entropico, che in questo caso presenta un effetto positivo sulla spontaneità, diventa più importante ad elevate temperature, dovendo essere moltiplicato per T.
Tipici esempi di tali reazioni sono i processi di solubilizzazione (endotermici) di molti soluti solidi.
Ad esempio la reazione di solubilizzazione del nitrato di ammonio (NH_4NO_3) è fortemente endotermica (ΔH° = + 28,05 kJ) tanto che quando viene messo in acqua il recipiente si raffredda vistosamente. Ciononostante la reazione risulta spontanea a 25°C in quanto le soluzioni risultano molto più disordinate rispetto ai soluti solidi dai quali derivano. In questo caso particolare l'aumento di entropia è pari a ΔS° = +108,72 J/K. La variazione di energia libera della reazione

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

è pertanto pari a

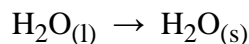
$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o_{sist} = (+28{,}05kJ) - \left[298K \cdot \left(+0{,}10872\, {kJ}/{K}\right)\right] = (+28{,}05kJ) - (+32{,}4kJ) = -4{,}35kJ$$

19.7 Energia libera e sistemi all'equilibrio

Abbiamo visto come un sistema tenda ad evolvere spontaneamente verso uno stato che presenta un ΔG < 0, mentre un ΔG > 0 implica una trasformazione non spontanea. È allora evidente come un ΔG = 0 sia associabile ad una situazione di equilibrio in cui il sistema non manifesta alcuna tendenza a subire trasformazioni. In altre parole il sistema non può più compiere lavoro utile.

19.7.1 Transizioni di fase: Regola di Trouton

Calcoliamo la variazione di Energia libera per il processo di solidificazione dell'acqua a 0°C

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$$

sapendo che l'entropia dell'acqua e del ghiaccio a 0°C sono rispettivamente pari a 65,2 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e 43,3 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (i liquidi sono più disordinati dei solidi) e che il processo è esotermico (ΔH = - 6,00 kJ/mol), poiché durante la solidificazione viene rilasciato il calore latente.

La variazione di Entropia durante il processo di solidificazione sarà pari a

$$\Delta S = 65{,}2 - 43{,}2 = 22{,}0\ J/K$$

La variazione di Energia libera sarà

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{sist} = (-6{,}0kJ) - \left[273°K \cdot \left(+0{,}022\, {kJ}/{K}\right)\right] = (+6{,}0kJ) - (+6{,}0kJ) = 0$$

Ciò significa che l'aumento di disordine dell'ambiente che si produce durante il processo di congelamento (a causa della dissipazione di calore) viene esattamente controbilanciato dall'aumento di ordine del sistema. In altre parole a 0°C il sistema non presenta alcuna tendenza, né verso la fase solida, né verso la fase liquida. L'indifferenza del sistema si traduce in uno stato di equilibrio tra liquido e solido.

In effetti ciò è esattamente quello che accade. A 0°C l'acqua non ghiaccia, ma vi è equilibrio tra la fase liquida e la fase solida.

Possiamo dunque affermare che in generale un sistema raggiunge uno stato di equilibrio quando la variazione di Energia libera si annulla. In questo stato l'entropia dell'universo rimane costante ed il sistema non evolve spontaneamente in alcuna direzione.

Un'interessante applicazione si ha nel caso di un passaggio di stato liquido-aeriforme, in cui il liquido è in equilibrio con il proprio vapore. Si avrà allora

$$\Delta G = \Delta H_{vap} - T_{eb} \cdot \Delta S_{vao} = 0$$

da cui si ricava la **regola di Trouton**, che permette di stimare in modo approssimato l'entalpia di evaporazione di un liquido, conoscendo la sua temperatura di ebollizione

$$\Delta H_{vap} = T_{eb} \cdot \Delta S_{vao} = T_{eb} \cdot 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Il significato della regola di Trouton è che quando i liquidi evaporano si produce una quantità di disordine, ovvero entropia, che è pressappoco la stessa per le diverse sostanze. La relazione fornisce valori attendibili per liquidi non associati, di massa molecolare intorno a 100 e con temperatura di ebollizione non troppo alta. Tuttavia se le molecole del liquido sono ordinate in un modo particolare, come per esempio nel caso di acqua od etanolo in cui sono presenti nel liquido forti legami a idrogeno intermolecolari, allora l'entropia di evaporazione risulta superiore a quanto prevede la regola di Trouton, come risulta dalla seguente tabella di valori sperimentali.

Entropie di evaporazione

Sostanza	T_b (K)	ΔS_{evap} (J mol^{-1} K^{-1})
Acido solfidrico	213	87.9
Cicloesano	354	85.1
Benzene	353	87
Toluene	384	86.6
Stirene	418	88.7
Naftalene	491	88.3
Piridina	389	90.4
Diclorometano	313	90.0
Cloroformio	335	88.3
Carbonio tetracloruro	350	85.8
Tricloroetilene	360	87.4
Etere etilico	307	88.3
Acetone	329	88.3
Acetonitrile	355	88.3
Etanolo	352	110
Anilina	458	97.1
Metilamina	267	96.7
Acqua	273	109.1

19.7.2 Transizioni di fase: Equazione di Clausius-Clapeyron

Per un generico passaggio di stato o di fase di un sistema costituito da una unica specie chimica, nel quale cioè le due fasi hanno uguale composizione e sono in reciproco equilibrio, vale l'equazione di Clapeyron (ottenuta eguagliando le energie libere di ciascuna fase).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{PdS}}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_{PdS}}{T(V_B - V_A)}$$

dove

ΔH_{PdS} = è l'entalpia associata al passaggio di stato A→B

V_A = volume occupato dalla fase A

V_B = volume occupato dalla fase B

E, tenendo conto che $\Delta S = \Delta H/T$, si può anche scrivere

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{PdS}}{\Delta V} = \frac{\Delta S_{PdS}}{(V_B - V_A)}$$

a) Nel caso dell'**equilibrio solido-liquido** l'equazione di Clapeyron si scrive

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\ \Delta V} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\ (V_{liq} - V_{sol})}$$

Introducendo per semplicità l'approssimazione che ΔH_{fus} e ΔV siano, entro certi limiti, indipendenti dalla temperatura, integrando si ottiene

$$P = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V} \cdot \ln T + k$$

Sottraendo membro a membro la relazione per due diverse temperature T_1 e T_2 si arriva all'equazione approssimata della curva di coesistenza solido-liquido:

$$P_1 - P_2 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

Se invece integriamo la relazione di Clapeyron espressa in funzione della variazione di entropia otteniamo

$$P = \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V} \cdot T + k$$

Una retta di pendenza $\Delta S/\Delta V$. Poiché sia l'entalpia che l'entropia di fusione sono positive (durante il processo di fusione il sistema assorbe il calore latente ($\Delta H>0$) e diventa più disordinato($\Delta S>0$)), la pendenza della curva solido-liquido dipende dal segno di ΔV. La maggior parte delle sostanze ha una pendenza positiva della curva di fusione (all'aumentare della pressione la temperatura di fusione aumenta) in quanto la fase liquida presenta un volume maggiore della fase solida ($\Delta V = V_{liquido} - V_{solido} > 0$). L'acqua è una nota eccezione, poiché $\Delta V < 0$ (il ghiaccio è meno denso e quindi più voluminoso dell'acqua liquida)

Esempio

Valutare la variazione di pressione necessaria per abbassare di 1 °C il punto di fusione del ghiaccio, sapendo che la densità dell'acqua è pari a 0.9998 g cm^{-3} e quella del ghiaccio è pari a 0.917 g cm^{-3}, assumendo che il valore del ΔH_{fus} sia indipendente dalla pressione e sia pari 6.0095 kJ mol^{-1}.

Calcoliamo il volume occupato da una mole di acqua (peso molare = 18,015 g mol^{-1}) liquida e solida ed il relativo ΔV

$$V_{(ghiaccio)} = \frac{18.015}{0.917} = 19.6456\ cm^3\ mol^{-1} = 19.6456\ 10^{-6}\ m^3\ mol^{-1},$$

$$V_{(acqua)} = \frac{18.015}{0.9998} = 18.0186 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 18.0186 \ 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V = V_{(acqua)} - V_{(ghiaccio)} = -1.627 \ 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Sostituiamo ora i valori nella equazione di Clapeyron e ricordando che 1 atm = 101325 Pa

$$P_1 = P_2 + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V} \cdot \ln\frac{T_1}{T_2} = 101325 + \frac{6009.5J}{-1.627 \cdot 10^{-6}} \cdot \ln\frac{272.15}{273.15} = 1.36484 \ 10^7 \text{ Pa} = 134.7 \text{ atm}$$

Il movimento dei ghiacciai contro ostacoli rocciosi è attribuito in parte a questo abbassamento del punto di fusione indotto dalla forte pressione esercitata dalla massa di ghiaccio contro la roccia.

b) Se una delle due fasi è gassosa e quindi nel caso di **equilibrio fase condensata-fase gassosa**, si possono fare le seguenti approssimazioni:

- si ammette che il volume occupato da una mole della specie chimica allo stato liquido o solido sia trascurabile rispetto a quello occupato dalla stessa mole di vapore.
- si ammette che il vapore abbia comportamento ideale e si applica ad esso l'equazione di stato del gas ideale

In base a queste approssimazioni, essendo

$$\Delta V = V_{vap} - V_{cond} \approx V_{vap}$$

e

$$V_{vap} = \frac{nRT}{P}$$

l'equazione di Clapeyron per il passaggio di fase di 1 mole in cui una delle fasi è un gas si presenta nella forma seguente, nota come **equazione di Clausius-Clapeyron**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_{evap}}{RT^2}$$

che, integrata, diventa

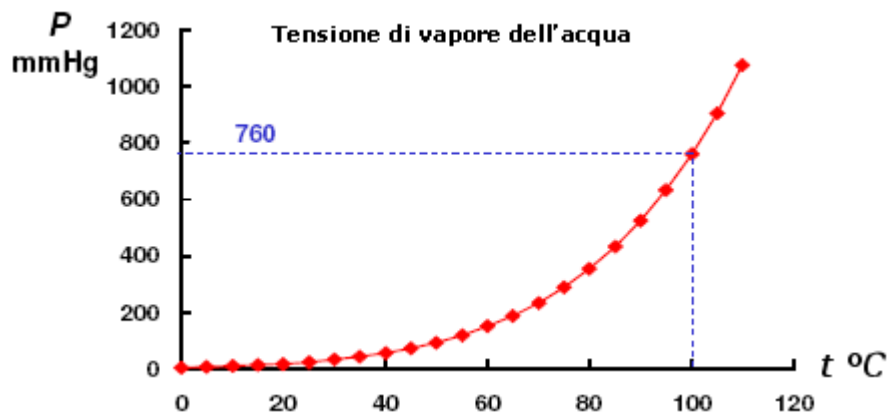
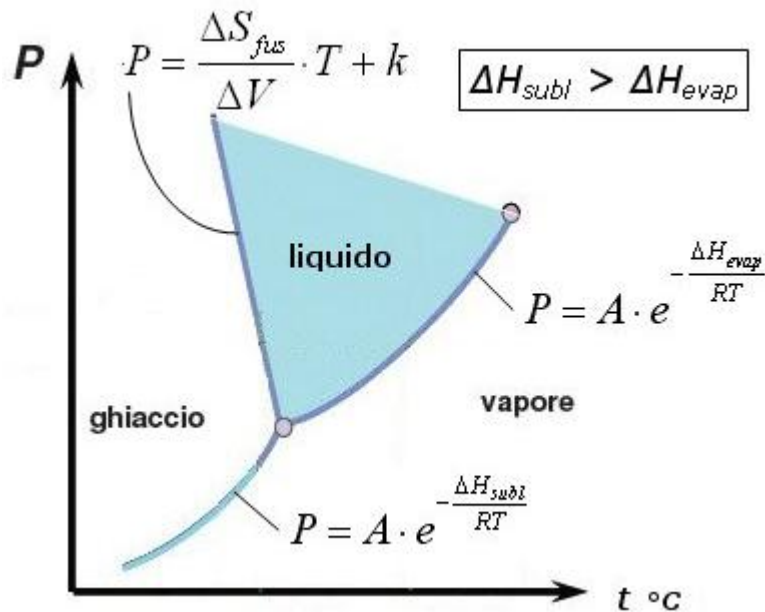
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{evap}}{R}\frac{1}{T} + k$$

e trasformando il logaritmo neperiano in un logaritmo in base 10 (coefficiente di conversione 2,3), l'equazione di Clausius-Clapeyron diventa

$$\log_{10} P = -\frac{\Delta H_{evap}}{2{,}3 \cdot R}\frac{1}{T} + k$$

ponendo poi la costante di integrazione pari a k = ln(A), l'equazione di Clausius-Clapeyron può essere scritta nella seguente forma esponenziale

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{evap}}{RT}} \qquad P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{subl}}{RT}}$$

con A che dipende dalla natura della specie chimica, in cui si osserva che la tensione di vapore di un liquido cresce esponenzialmente con la temperatura T

Nei diagrammi di fase le curve della tensione di vapore del liquido e del solido sono calcolabili attraverso l'equazione di Clausius-Clapeyron

Sottraendo membro a membro l'equazione di Clausius-Clapeyron per due diverse temperature T_1 e T_2 si ottiene l'equazione di Clausius-Clapeyron in una forma che lega le tensioni di vapor saturo di un liquido o di un solido (sublimazione) a due diverse temperature

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H^o_{evap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H^o_{subl}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Questa relazione si può usare per prevedere la pressione di vapore ad una data temperatura conoscendo ΔH ed una pressione di riferimento.

Esempio
Calcolare la pressione di vapore del toluene a 20°C sapendo che la temperatura di ebollizione è 110.6 °C e che l'entalpia di evaporazione è 35.2 kJ mol^{-1}.
Alla temperatura di ebollizione di 110.6 + 273.15 = 383.75K la pressione di vapore è per definizione 760 mmHg. Quindi

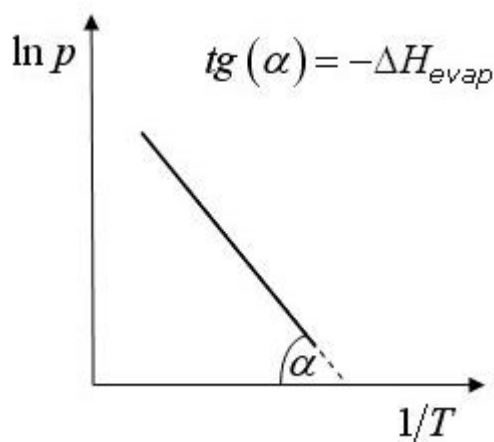
$$P_1 = P_2 \exp\left[\frac{\Delta H_{evap}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right] = 760 \times \exp\left[\frac{35200}{8.314}\left(\frac{1}{383.75}-\frac{1}{293.15}\right)\right]$$ = 25 mm Hg

Inoltre l'equazione di Clausius-Clapeyron può essere utilizzata per ricavare il ΔH da valori noti di pressione e temperatura.

Esempio
Ricavare l'entalpia di evaporazione del benzene dai dati seguenti:
P_1 (a 70 °C) = 547.4 mm Hg; P_2 (a 80 °C) = 753.6 mm Hg

$$\Delta H_{evap} = R\frac{\ln\frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} = 8.3145\frac{\ln\frac{753.6}{547.4}}{\frac{1}{343.15}-\frac{1}{353.15}} = 32.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

* * * * * * * * * * * *

Diagrammando i valori del logaritmo naturale della pressione in funzione del reciproco della temperatura si ottengono rette di pendenza $-\Delta H$.

19.7.3 Equazione di Clausius-Clapeyron e Legge di Henry

Combinando l'equazione di Clausius-Clapeyron con la Legge di Henry è possibile correlare la solubilità S dei gas alla Temperatura e all'entalpia di solubilizzazione ΔH_{sol}

$$\ln\frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H^o_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

Esempio
Calcolare la solubilità dell'Ossigeno atmosferico in acqua a 10°C sapendo che la costante di Henry a 25°C vale K_H=1,28·10^{-3} mol L^{-1} atm^{-1}, l'entalpia standard di solubilizzazione vale ΔH_{sol} = -14,6 kJ mol^{-1} e la frazione molare dell'ossigeno atmosferico è pari a 0,21.

La pressione parziale dell'ossigeno atmosferico è

$$p_{O_2} = \chi_{O_2} \cdot p_{tot} = 0,21 \cdot 1\ atm = 0,21\ atm$$

La solubilità dell'ossigeno a 25°C è

$$S_{25°} = K_H \cdot p_{O_2} = 1,28 \cdot 10^{-3} \times 0,21 = 2,69 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calcoliamo ora la solubilità a 10°C

$$S_{10°} = S_{25°} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H^{\circ}_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T_{25°}} - \frac{1}{T_{10°}}\right)\right]$$

$$S_{10°} = 2,69 \cdot 10^{-4} \times \exp\left[\frac{-14.600}{8,3145}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{283,15}\right)\right] = 3,675 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si noti come, essendo la reazione di solubilizzazione esotermica ($\Delta H_{sol} < 0$), la solubilità aumenta al diminuire della temperatura

* * * * * * * * * * *

La medesima relazione può essere scritta sostituendo alle solubilità i valori della costante di Henry a due diverse temperature

$$\ln\frac{K_H^1}{K_H^2} = \frac{\Delta H^o_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Esempio
Calcolare la costante di Henry dell'Azoto in acqua a 30°C sapendo che il suo valore a 25°C è pari $K_H=6,5\cdot10^{-4}$ mol L^{-1} atm^{-1} e l'entalpia standard di solubilizzazione vale ΔH_{sol} = -12,45 kJ mol^{-1}.

$$K_H^{30°} = K_H^{25°} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H^{\circ}_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T_{25°}} - \frac{1}{T_{30°}}\right)\right]$$

$$K_H^{30°} = 6,5 \cdot 10^{-4} \times \exp\left[\frac{-12.450}{8,3145}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{303,15}\right)\right] = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

19.7.4 Equazione di Clausius-Clapeyron e Legge di Raoult

È infine possibile combinare l'equazione di Clausius-Clapeyron con la Legge di Raoult per soluti poco volatili ed ottenere una dipendenza dei ΔT crioscopici ed ebullioscopici dalla concentrazione.
Se infatti consideriamo la tensione di vapore di una soluzione che contenga un soluto poco volatile e la tensione di vapore del solvente puro in relazione alle rispettive temperature di solidificazione, possiamo scrivere

$$\ln\frac{p_{soluz}}{p_{solv}} = \frac{\Delta H^o_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fus(solv)}} - \frac{1}{T_{fus(soluz)}}\right)$$

dove compare l'entalpia di fusione ($\Delta H°_{fus}$ = calore latente del passaggio di stato).
Ricordando che per la legge di Roult, essendo il soluto poco volatile ($p_{soluto} \approx 0$), avremo

$$p_{soluz} = \chi_{solv} \cdot p_{solv} + \chi_{soluto} \cdot p_{soluto} \approx \chi_{solv} \cdot p_{solv}$$

e dunque

$$\chi_{solv} = \frac{p_{soluz}}{p_{solv}}$$

L'equazione di Clausius-Clapeyron diventa

$$\ln \chi_{solv} = \frac{\Delta H^o_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fus(solv)}} - \frac{1}{T_{fus(soluz)}}\right)$$

Esempio
33,07 g di saccarosio sono disciolti in 85,27 g di acqua. La soluzione congela a -2,02°C. Calcolare il Peso molare del saccarosio, sapendo che l'entalpia di fusione dell'acqua è 6,01 kJ mol^{-1}

Sapendo che l'acqua congela a 273,15K e che la soluzione di saccarosio congela a 273,15-2,02=271,13K, possiamo calcolare la frazione molare del solvente

$$\chi_{solv} = \exp\left[\frac{\Delta H^o_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{solv}} - \frac{1}{T_{soluz}}\right)\right]$$

$$\chi_{solv} = \exp\left[\frac{6010}{8,3145}\left(\frac{1}{273,15} - \frac{1}{271,13}\right)\right] = 0,98$$

e dunque

$$\chi_{solv} = \frac{n_{solv}}{n_{solv} + n_{soluto}} = \frac{\frac{85,27}{18,015}}{\frac{85,27}{18,015} + \frac{33,07}{P_{M\,(sacc.)}}} = 0,98$$

da cui $P_{M(sacc)}$ = 342 g mol^{-1}

* * * * * * * *

Introducendo alcune approssimazioni è possibile utilizzare l'equazione di Clausius-Clapeyron per stimare la costante crioscopica. Riscriviamo la relazione come

$$-\ln \chi_{solv} = \frac{\Delta H^o_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{soluz}} - \frac{1}{T_{solv}}\right)$$

prima approssimazione
Se la soluzione è diluita (la legge di Raoult è valida per soluzioni ideali e quindi diluite) si avrà

$$\chi_{solv} \approx 1 \qquad e \qquad \chi_{soluto} \approx 0$$

e quindi potremo scrivere

$$-\ln \chi_{solv} \approx 0 = \chi_{soluto}$$

In soluzioni diluite è possibile approssimare il logaritmo della frazione molare del solvente con la frazione molare del soluto

Seconda approssimazione
Se la variazione del punto di congelamento è piccola possiamo porre

$$T_{soluz}^{fus} \approx T_{solv}^{fus}$$

$$\frac{1}{T_{soluz}} - \frac{1}{T_{solv}} = \frac{T_{solv} - T_{soluz}}{T_{soluz} \cdot T_{solv}} = \frac{\Delta T_{cr}}{T_{soluz} \cdot T_{solv}} \approx \frac{\Delta T_{cr}}{\left(T_{solv}\right)^2}$$

Applicando le due approssimazioni la relazione diventa

$$\chi_{soluto} = \frac{\Delta H_{fus}^{o}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{cr}}{T_{fus(solv)}^{2}}$$

che, riordinata, fornisce

$$\Delta T_{cr} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \chi_{soluto}$$

Terza approssimazione
Se la soluzione è diluita possiamo scrivere

$$n_{solv} + n_{soluto} \approx n_{solv}$$

e quindi

$$\Delta T_{cr} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \chi_{soluto} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{solv}} \approx \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \frac{n_{soluto}}{n_{solv}}$$

Se ora moltiplichiamo e dividiamo il secondo membro per il peso molare del solvente espresso in kg mol^{-1}, otteniamo

$$\Delta T_{cr} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \frac{n_{soluto}}{n_{solv}} \cdot \frac{P_{M\,(solv)}}{P_{M\,(solv)}} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2} \cdot P_{M\,(solv)}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot \frac{n_{soluto}}{n_{solv} \cdot P_{M\,(solv)}}$$

$$\Delta T_{cr} = \frac{R \cdot T_{fus(solv)}^{2} \cdot P_{M\,(solv)}}{\Delta H_{fus}^{o}} \cdot m$$

dove m è la molalità della soluzione
Se confrontiamo questa ultima relazione con

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m$$

si trova che

$$K_{cr} = \frac{R \cdot T^2_{fus(solv)} \cdot P_{M(solv)}}{\Delta H^o_{fus}}$$

Esempio

Calcolare la costante crioscopica molale dell'etanolo (P_M = 46,07 g mol^{-1}) sapendo che la sua entalpia standard di fusione è $\Delta H°_{fus}$ = 4,9 kJ mol^{-1} e la temperatura di fusione è pari a 158,8K

$$K_{cr} = \frac{R \cdot T^2_{fus(solv)} \cdot P_{M(solv)}}{\Delta H^o_{fus}} = \frac{8,3145 \cdot (158,8)^2 \cdot 0,04607}{4900} = 1,97 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* * * * * * *

Ovviamente le medesime relazioni si possono ottenere in modo del tutto analogo anche per l'innalzamento ebullioscopico

$$\ln \chi_{solv} = \frac{\Delta H^o_{ebol}}{R} \left(\frac{1}{T_{ebol(solv)}} - \frac{1}{T_{ebol(soluz)}} \right)$$

$$K_{eb} = \frac{R \cdot T^2_{ebol(solv)} \cdot P_{M(solv)}}{\Delta H^o_{ebol}}$$

Esempio

Stimare l'entalpia standard di ebollizione (evaporazione) dell'acetone (P_M =58,08 g mol^{-1}), sapendo che la sua temperatura normale di ebollizione vale 329,4K e la sua costante ebullioscopia molale è pari a K_{eb} = 1,7 K·kg·mol^{-1}

$$\Delta H^o_{ebol} = \frac{R \cdot T^2_{ebol(solv)} \cdot P_{M(solv)}}{K_{eb}} = \frac{8,3145 \cdot (329,4)^2 \cdot 0,05808}{1,7} = 30.800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

19.7.5 Energia libera e costante di equilibrio

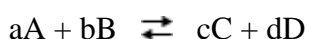
Un'altra applicazione si ha nel calcolo delle costanti di equilibrio

Il valore di ΔG° di una reazione chimica deve essere infatti in relazione allo stato di equilibrio che il sistema può raggiungere. In particolare in chimica le condizioni di equilibrio di un sistema vengono descritte tramite opportune costanti di equilibrio (k_c, k_p, k_a, k_b, k_{ps}, k_w etc). Deve allora esistere una relazione che colleghi il ΔG° di una reazione chimica alla relativa costante di equilibrio K.

Il ΔG° di una sostanza è calcolato in condizioni standard (25°C, pressione parziale di 1 atm, concentrazione 1M). Si può dimostrare che il ΔG in condizioni diverse da quelle standard varia con la concentrazione (o la pressione parziale per le sostanze gassose). Per una generica sostanza A la relazione è la seguente

$$\Delta G_A = \Delta G^o_A + RT \cdot \log_e [A]$$

Per una generica reazione del tipo

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

La variazione di Energia libera in condizioni non standard per l'intera reazione vale

$$\Delta G_{reaz} = \Sigma\left(\Delta G_{prod}\right) - \Sigma\left(\Delta G_{reag}\right) = c \cdot \Delta G_C + d \cdot \Delta G_D - a \cdot \Delta G_A - b \cdot \Delta G_B$$

$$\Delta G_{reaz} = \Delta G^o_{reaz} + RT \cdot \log_e \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

E' facile verificare che, se la reazione era spontanea e quindi con un ΔG° negativo, man mano che i reagenti si trasformano nei prodotti di reazione il rapporto delle loro concentrazioni aumenta fino al punto in cui il ΔG della reazione non si azzera.

$$0 = \Delta G^o + RT \cdot \log_e \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

In queste condizioni (ΔG = 0) il sistema non presenta alcuna tendenza ad evolvere nè verso i reagenti, nè verso i prodotti di reazione. Il sistema ha raggiunto l'equilibrio ed il rapporto delle concentrazioni di equilibrio è proprio la costante di equilibrio K della reazione.
Potremo allora scrivere, per lo stato di equilibrio

$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K$$

che rappresenta la relazione cercata tra ΔG° e K. Tale relazione può essere ottenuta per qualsiasi costante di equilibrio.
Si tenga presente che la costante di equilibrio viene oggi più correttamente definita in termini di variazione di energia libera del sistema reagente e non in termini cinetici (eguagliando la velocità della reazione diretta alla velocità della reazione inversa).

Esempio 1

Calcoliamo ad esempio il prodotto di solubilità k_{ps} dello ioduro di argento AgI, sapendo che i ΔG° di formazione delle specie chimiche interessate all'equilibrio sono

ΔG° $AgI_{(s)}$ = - 66,19 kJ/mol
ΔG° $Ag^+_{(aq)}$ = +77,11 kJ/mol
ΔG° $I^-_{(aq)}$ = - 51,57 kJ/mol

$$AgI_{(s)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$$

ΔG° = Σ(ΔG°$_{prodotti}$) - Σ(ΔG°$_{reagenti}$) = [(+ 77,11) + (- 51,57)] - (- 66,19) = + 91,73 kJ

Calcoliamo ora la k_{ps}

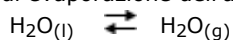
$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K_{ps}$$

$$K_{ps} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{91,73kJ}{2,476kJ}} = 8{,}14 \cdot 10^{-17}$$

Calcoli analoghi possono essere fatti per tutte le altre costanti di equilibrio. A titolo di esempio calcoliamo la tensione di vapore dell'acqua a 25°C e la k_b dell'ammoniaca.

Esempio 2

Calcolare la costante di equilibrio k_p dell'equilibrio di evaporazione dell'acqua

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$$

sapendo che il ΔG° dell'acqua liquida e del vapor d'acqua valgono rispettivamente -237,13 kJ/mol e -228,57 kJ/mol.

ΔG° = Σ(ΔG°$_{prodotti}$) - Σ(ΔG°$_{reagenti}$) = (-228,57) - (- 237,13) = + 8,56 kJ

Calcoliamo ora la k_p

$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K_p$$

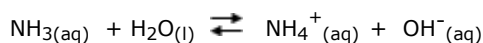
$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{8,56\,kJ}{2,476\,kJ}} = 0,0315\,atm = 24\text{ mm Hg}$$

Poiché la concentrazione dell'acqua liquida viene considerata costante, la k_p di tale trasformazione coincide con la pressione parziale della fase gassosa e quindi con la tensione di vapor d'acqua a 25°C.

Esempio 3

Calcoliamo la kappa basica k_b dell'ammoniaca NH_3, sapendo che i ΔG° di formazione delle specie chimiche interessate all'equilibrio sono

ΔG° $NH_{3(aq)}$ = - 26,5 kJ/mol
ΔG° $H_2O_{(l)}$ = - 237,13 kJ/mol
ΔG° $NH_4^+{}_{(aq)}$ = - 79,31 kJ/mol
ΔG° $OH^-{}_{(aq)}$ = - 157,24 kJ/mol

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

ΔG° = Σ(ΔG°$_{prodotti}$) - Σ(ΔG°$_{reagenti}$) = [(- 79,31) + (- 157,24)] - [(- 26,5) + (- 237,13)] = +27,08 kJ

Calcoliamo ora la k_b Calcoliamo ora la k_b

$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K_b$$

$$K_b = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{27,08\,kJ}{2,476\,kJ}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

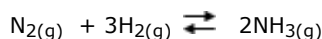
$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K_b$$

$$K_b = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{27,08\,kJ}{2,476\,kJ}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Esempio 4

Calcoliamo la costante di equilibrio K_p (a 298 K) per la reazione di sintesi dell'ammoniaca NH_3, a partire dai suoi elementi sapendo che il ΔG° di formazione dell'ammoniaca gassosa è pari a - 16,45 kJ/mol

Scriviamo la reazione bilanciata

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

Ricordando che il ΔG° di formazione degli elementi puri è pari a zero, possiamo calcolare il ΔG° della reazione

ΔG° = Σ(ΔG°$_{prodotti}$) - Σ(ΔG°$_{reagenti}$) = [(- 16,45)·2] - [(0) + (0)·3] = -32,90 kJ

Calcoliamo ora la k_p

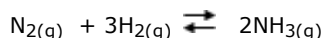
$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K_p$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{-32900\,J}{8,314 \cdot 298}} = 5,85 \cdot 10^{5}$$

Esempio 5

L'energia libera di Gibbs standard di formazione di $NH_{3(g)}$ a 298K è $\Delta G°_f$ = - 16,45 kJ mol^{-1}. Calcolare l'energia libera di Gibbs della reazione di formazione di $NH_{3(g)}$ quando la pressione parziale di N_2, H_2 e NH_3 sono 3,0 bar, 1,0 bar e 4,0 bar, rispettivamente.

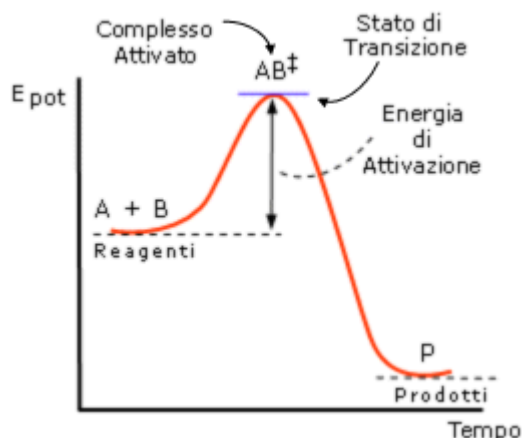
Scriviamo la reazione bilanciata di sintesi dell'ammoniaca

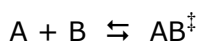
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

Il ΔG° di formazione per due moli di ammoniaca è -16.45 x 2 = -32,90 kJ. La variazione di energia libera in condizioni diverse da quelle standard è

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{\left(p_{NH_3}\right)^2}{\left(p_{N_2}\right)\cdot\left(p_{H_2}\right)^3}\right) = -32.900 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{4^2}{3 \cdot 1^3}\right) = -28.753 J$$

e quindi, per una mole di ammoniaca, avremo ΔG_f = - 28.753 : 2 = - 14.376 J mol^{-1}.

19.7.6 Equazione di Eyring (calcolo della costante cinetica)

Come abbiamo visto nel capitolo dedicato ala cinetica chimica, la Teoria dello Stato di Transizione introduce un nuovo modello nella descrizione del meccanismo di una reazione elementare, ipotizzando che, nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale, il sistema reagente debba superare una barriera energetica (energia di attivazione), che lo porta a raggiungere una regione del cammino di reazione, caratterizzata da un picco di energia potenziale, detta **stato di transizione**, in corrispondenza del quale si forma un composto molecolare altamente instabile, detto **complesso attivato**, le cui proprità vengono usualmente indicate ponendo, come apice, il simbolo ‡.

La teoria dello stato di transizione (Eyring, 1935) si basa sulle seguenti ipotesi:

1) Il complesso attivato si trova in un particolare stato di equilibrio, detto **quasi-equilibrio** (o pseudo-equilibrio) con i reagenti. Per una reazione elementare bimolecolare A + B → P, in cui indichiamo il complesso attivato come $AB^{\ddagger}$, la reazione di equilibrio è

$$A + B \leftrightarrows AB^{\ddagger}$$

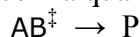
e la costante del quasi-equilibrio è

$$K_{eq}^{\ddagger} = \frac{\left[AB^{\ddagger}\right]}{[A][B]}$$

Per il quasi-equilibrio, si accetta una violazione del principio di Le Chatelier. Si assume cioè che la concentrazione di equilibrio $[AB^{\ddagger}]$ del complesso attivato, rimanga costante e l'equilibrio non venga disturbato dalla trasformazione del complesso attivato nei prodotti P. Una volta raggiunta la concentrazione di equilibrio questa non cambia ed il complessi attivato che si genera dai reagenti si comporta come una specie transiente che si trasforma immediatamente nei prodotti e non torna mai indietro verso i reagenti

.

2) La velocità complessiva della reazione v = k [A][B] è determinata solo dalla velocità con cui il complesso attivato si trasforma nei prodotti P ed è uguale al prodotto della concentrazione del complesso attivato per la frequenza $k^{\ddagger}$ con la quale questo si trasforma nei prodotti.

$$AB^{\ddagger} \rightarrow P$$

la legge cinetica di tale trasformazione è

$$v = k^{\ddagger} \cdot [AB^{\ddagger}]$$

che risulta pertanto essere uguale alla velocità complessiva della reazione

$$v = k^{\ddagger} \cdot [AB^{\ddagger}] = k\,[A][B]$$

poiché $k^{\ddagger}$, a parità di temperatura, assume lo stesso valore per qualsiasi reazione, la velocità della reazione dipende in definitiva solo dalla concentrazione del complesso attivato [$AB^{\ddagger}$]. In un certo senso la trasformazione Complesso Attivato → Prodotti rappresenta il passaggio cineticamente determinante dell'intero processo, anche se ovviamente il processo avviene tecnicamente in un unico stadio.

Se ora ricaviamo la concentrazione [$AB^{\ddagger}$] del complesso attivato dalla relazione di quasi-equilibrio [$AB^{\ddagger}$] = $K_{eq}^{\ddagger} \cdot [A][B]$ e la sostituiamo opportunamente nella relazione precedente si ottiene

$$v = k^{\ddagger} \cdot K_{eq}^{\ddagger} \cdot [A][B] = k \cdot [A][B]$$

da cui otteniamo il valore della costante cinetica k della reazione complessiva

$$k = k^{\ddagger} \cdot K_{eq}^{\ddagger}$$

- La meccanica statistica dimostra che la costante cinetica $k^{\ddagger}$ vale

  $$k^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h}$$

  dove
  k_B = costante di Boltzmann
  h = costante di Planck

- Mentre la termodinamica dimostra che la costante di equilibrio è correlata alla variazione di energia libera standard ΔG° dalla relazione

  $$K_{eq}^{\ddagger} = e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

  dove $\Delta G^{\ddagger}$ rappresenta la differenza di energia libera tra il complesso attivato ed i reagenti, quantità nota come **energia libera di attivazione**.

$$\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{reag}^{0}$$

A temperatura ambiente (T = 300 K) la costante cinetica $k^{\ddagger}$ assume valori dell'ordine di $7\ 10^{12}\ s^{-1}$. Come si può osservare, il suo valore dipende solo dalla temperatura T e non dal tipo di complesso attivato.
$k^{\ddagger}$ rappresenta dunque la frequenza con cui qualsiasi complesso attivato supera la barriera energetica dello stato di transizione per trasformarsi nei prodotti di reazione P. In altre parole, tutti i complessi attivati si trasformano nei prodotti con una velocità la cui costante è la stessa indipendentemente dalla natura dello stato di transizione.
Per questo motivo $k^{\ddagger}$ è nota come **costante cinetica universale** (o *costante cinetica assoluta*) .

Come abbiamo visto, nello sviluppo della teoria si è assunto che il complesso attivato non possa ritornare indietro a formare i reagenti. Una volta che si è raggiunta la sommità della barriera energetica il sistema può solamente scivolare verso i prodotti. In alcuni casi, tuttavia, tale assunzione non è realistica e si osserva che complessi attivati provenienti dai reagenti vengano "riflessi" verso di essi.

Per poter considerare l'effetto di tale riflessione si introduce un coefficiente di trasmissione κ che ne tenga conto ($0 < \kappa < 1$) e la costante cinetica universale diventa

$$k^{\ddagger} = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h}$$

Nella maggior parte dei casi il coefficiente di trasmissione è pari ad uno (ogni complesso attivato proveniente dai reagenti si trasforma in prodotti).
Assumendo dunque come unitario il coefficiente di trasmissione ($\kappa = 1$), la costante cinetica k può in definitiva essere riscritta nella forma

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

nota come **equazione di Eyring**

Ricordando che per definizione l'energia libera di Gibbs è la somma di un contributo entalpico ed uno entropico ($\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$), l'equazione di Eyring si può riscrivere nel modo seguente

$$k = \frac{k_B\ T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}}$$

Le grandezze $\Delta G^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ e $\Delta S^{\ddagger}$ rappresentano i **parametri di attivazione** e vengono denominate rispettivamente energia libera di attivazione, entalpia di attivazione ed entropia di attivazione.

In linea di principio, i parametri di attivazione presentano un significato diagnostico, fornendoci informazioni sul meccanismo di reazione e sulla struttura del complesso attivato.
Si tenga infatti presente che, se la reazione avviene in più stadi, attraverso la successione di diverse reazioni elementari, i parametri di attivazione ricavati sperimentalmente si riferiscono generalmente allo stadio lento della reazione.

Entalpia di attivazione - $\Delta H^{\ddagger}$

Il valore del $\Delta H^{\ddagger}$ dipende essenzialmente dal processo di riarrangiamento che subiscono i legami all'interno del complesso attivato e dall'energia che tale processo richiede.
In generale possiamo attenderci che il $\Delta H^{\ddagger}$ sia sempre positivo trattandosi essenzialmente di un termine di energia potenziale correlato all'energia necessaria per rompere i legami nello stato di transizione, anche se il suo valore dipenderà anche dal grado di formazione di eventuali nuovi legami (la formazione di legami libera energia e quindi abbassa il $\Delta H^{\ddagger}$).
Tuttavia, il $\Delta H^{\ddagger}$ può essere influenzato anche da fattori diversi dal semplice processo di rottura/formazione dei legami, come ad esempio gli effetti di solvatazione. Un solvente che possa interagire positivamente con lo stato di transizione, solvatandolo, abbassa il $\Delta H^{\ddagger}$, (l'energia di solvatazione viene liberata).
Tutti questi fattori rendono in realtà il valore dell'entalpia di attivazione poco significativo ai fini diagnostici per lo studio del meccanismo di reazione.

Entropia di attivazione - $\Delta S^{\ddagger}$

Più utile risulta invece l'analisi dell'entropia di attivazione $\Delta S^{\ddagger}$, non tanto per quel che riguarda il suo valore assoluto, quanto per il suo segno, che risulta correlato alla molecolarità della reazione.
$\Delta S^{\ddagger}$ misura infatti il grado di disordine associato alla struttura molecolare del complesso attivato: se il complesso attivato è più ordinato dei reagenti $\Delta S^{\ddagger} < 0$, se invece è più disordinato $\Delta S^{\ddagger} > 0$.

Poiché in un sistema fisico il disordine aumenta se aumentano il numero delle entità (in questo caso molecole) che lo compongono, il segno di $\Delta S^{\ddagger}$ può essere utilizzato per prevedere l'eventuale variazione nel numero di molecole nel passaggio da reagenti a complesso attivato e quindi per prevedere la molecolarità della reazione.

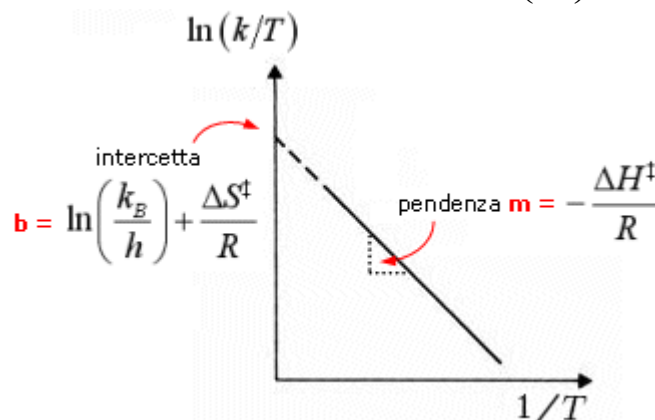
- Se la reazione è un processo *unimolecolare* di dissociazione in cui una molecola si spezza per formarne due, lo stato di transizione rifletterà l'aumento di disordine connesso alla parziale decomposizione del complesso attivato (aumento del numero di molecole) ed il $\Delta S^{\ddagger}$ sarà positivo.
- Se la reazione è un processo *bimolecolare* (raramente trimolecolare) di associazione in cui due molecole si uniscono, lo stato di transizione rifletterà l'aumento di ordine connesso alla parziale saldatura del complesso attivato (diminuzione del numero di molecole) ed il $\Delta S^{\ddagger}$ sarà negativo.

Anche il $\Delta S^{\ddagger}$ risente degli eventuali effetti di solvatazione. Un complesso attivato solvatato, con molecole di solvente disposte ordinatamente intorno ad esso, risulta più ordinato di uno stato di transizione non solvatato. La solvatazione è dunque in grado di diminuire anche il $\Delta S^{\ddagger}$, senza tuttavia essere in grado di cambiarne il segno.

Determinazione dei parametri di attivazione

Si noti come, dividendo entrambi i membri dell'equazione di Eyring per T e calcolandone il logaritmo naturale si ottiene una relazione lineare (una retta), nelle variabili x = 1/T ed y = ln(k/T)

$$\underbrace{\ln\left(\frac{k}{T}\right)}_{y} = \underbrace{\ln\left(\frac{k_B}{h}\right)+\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}_{b} + \underbrace{\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\right)}_{m}\cdot\underbrace{\frac{1}{T}}_{x}$$

Diagrammando quindi *ln(k/T)* in funzione di *1/T*, si ottiene un grafico lineare (diagramma di Eyring) di pendenza $-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}$ e di intercetta con l'asse delle ordinate pari a $\ln\left(\frac{k_B}{h}\right)+\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$.

Disponendo di un numero sufficiente di valori della costante cinetica a temperature diverse è dunque possibile stimare la pendenza della retta e la sua intercetta, ricavando da queste il valore dell'entalpia di attivazione $\Delta H^{\ddagger}$ e dell'entropia di attivazione $\Delta S^{\ddagger}$.

Esempio

Sperimentalmente si trova che la reazione $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ presenta una cinetica del primo ordine v = k $[N_2O_5]$. Si ritiene che la reazione decorra in 3 stadi con diversa molecolarità. Tuttavia il calcolo dell'entropia di attivazione fornisce un valore negativo, il che fa supporre che lo stadio lento sia bimolecolare e che sia uno stadio successivo al primo (se lo stadio lento fosse il primo, essendo bimolecolare, la cinetica risulterebbe di secondo ordine). Calcoliamo i parametri di attivazione della reazione, sapendo che la costante cinetica a 273 K vale k = 7,75 10^{-6} s^{-1}, mentre a 323 K vale 8,72 10^{-4} s^{-1}

T	k	1/T	ln(k/T)
273	7,75 10^{-6}	1/273	-17,38
323	8,72 10^{-4}	1/323	-12,82

Calcoliamo la pendenza della retta passante per i due punti di coordinate (x_1=1/273 - y_1=-17,38) e (x_2= 1/323 - y_1= -12,82)

$$pendenza = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\ln(k_2/T_2) - \ln(k_1/T_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}$$

$$pendenza = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-12,82 - (-17,38)}{\frac{1}{323} - \frac{1}{273}} = -8042 = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}$$

da cui

$$\Delta H^{\ddagger} = -(-8042) \cdot R = 8042 \cdot 8,3145 = 66.865\ J\ mol^{-1}$$

Usiamo ora il valore trovato della pendenza (m= -8042) per calcolare il valore dell'intercetta b della retta y = b + m·x, sostituendo ad x ed y le coordinate di uno dei due punti, ad esempio (x_1=1/273 - y_1=-17,38)

y = b + m·x

e, sostituendo

-17,38 = b +(-8042)·(1/273)

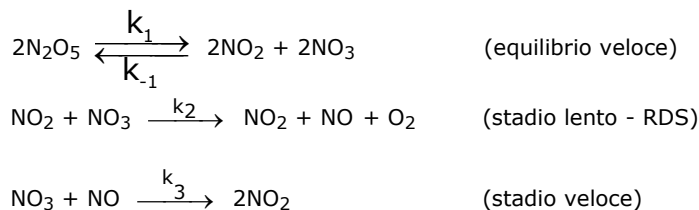
da cui

b = 12,08

Ricordando che l'intercetta vale $b = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$ possiamo ora calcolare l'entropia di attivazione $\Delta S^{\ddagger}$

$$\Delta S^{\ddagger} = \left[b - \ln\left(\frac{k_B}{h}\right)\right] \cdot R = \left[12,08 - \ln\left(\frac{1,38065 \cdot 10^{-23}}{6,62607 \cdot 10^{-34}}\right)\right] \cdot 8,3145 = -97\ J \cdot K^{-1}$$

Essendo dunque l'entropia del complesso attivato inferiore rispetto a quella dei reagenti, possiamo ipotizzare che lo stadio lento sia bimolecolare

Il meccanismo accettato per la reazione è

$$2N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2 + 2NO_3 \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + NO + O_2 \qquad \text{(stadio lento - RDS)}$$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_3} 2NO_2 \qquad \text{(stadio veloce)}$$

In questo caso La legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$v = k_2 [NO_2][NO_3]$

non risulta congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata, poiché contiene degli intermedi chimici (NO_3) che non compaiono ne' tra i reagenti, ne' tra i prodotti della reazione complessiva. Possiamo comunque esprimere le loro concentrazioni in funzione della concentrazione del reagente N_2O_5.

Il primo stadio è caratterizzato da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_1 della reazione diretta

$v_1 = k_1 [N_2O_5]$

eguaglia la velocità v_{-1} della reazione inversa

$v_{-1} = k_{-1} [NO_2][NO_3]$

essendo dunque $v_1 = v_{-1}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di NO_3.

$$[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[N_2O_5]}{[NO_2]}$$

sostituiamo opportunamente nelle legge cinetica teoricamente attribuita allo stadio lento

$$v = k_2[NO_2][NO_3] = k_2[\cancel{NO_2}]\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[N_2O_5]}{[\cancel{NO_2}]} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

ed in definitiva, ricordando che il rapporto tra le costanti cinetiche della reazione diretta ed inversa è pari alla costante di equilibrio Kc = k_1/k_{-1}, otteniamo

$$v = k_2K_c[N_2O_5]$$

che risulta ora perfettamente congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k, trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante cinetica k_2K_c teoricamente assegnata.

Relazione tra i parametri di attivazione ($\Delta H^{\ddagger}$ e $\Delta S^{\ddagger}$) e i parametri di Arrhenius (A e E_{att})

L'equazione di Eyring presenta una forma simile all'equazione empirica di Arrhenius

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

I parametri delle due equazioni sono correlati fra di loro. Si può infatti dimostrare che:

- per reazioni che decorrono in fase condensata (soluzioni acquose), in cui il sistema non subisce cambiamenti di volume (non compie lavoro) durante il passaggio dai reagenti allo stato di transizione

  $$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT$$

  inserendo questo valore nella equazione di Eyring risulta

  $$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} e^{-\frac{E_a - RT}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^1 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

  ed in definitiva

  $$k = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + 1\right)} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

  da cui si ha la relazione tra il fattore pre-esponenziale di Arrhenius e l'entropia di attivazione

  $$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + 1}$$

  e

  $$\Delta S^{\ddagger} = R\left(\ln A - \ln\frac{k_B T}{h} - 1\right)$$

- per reazioni che decorrono in fase gassosa , in cui il sistema può subire cambiamenti di volume durante il passaggio dai reagenti allo stato di transizione

  $$\Delta H^{\ddagger} = E_a + RT\ (\Delta n - 1)$$

  dove Δn rappresenta la variazione del numero di molecole durante il passaggio da reagenti a complesso attivato

  - per reazioni gassose unimolecolari (rare) in cui una sola molecola di reagente si trasforma nel complesso attivato Δn = 0 e l'equazione di Eyring mantiene la forma già vista per le reazioni in fase condensata e quindi $\Delta H^{\ddagger} = E_a + RT\ (\Delta n - 1) = E_a - RT$

- per reazioni gassose bimolecolare (più frequenti), in cui due molecole si urtano per dare un complesso attivato, vi è una diminuzione di una unità nel numero di molecole nel passaggio da reagenti a complesso attivato e quindi $\Delta n = -1$. E dunque $\Delta H^{\ddagger} = E_a + RT(\Delta n - 1) = E_a - 2RT$. In questo caso l'equazione di Eyring diventa

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}+2\right)} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

e la relazione tra fattore pre-esponenziale A di Arrhenius ed entropia di attivazione

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}+2\right)}$$

e

$$\Delta S^{\ddagger} = R\left(\ln A - \ln\frac{k_B T}{h} - 2\right)$$

Esempio

La costante cinetica della reazione di primo ordine di idrolisi (solvolisi) del cloruro di terz-butile $(CH_3)_3C\text{-}Cl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C\text{-}OH + HCl$ è stata misurata a tre temperature diverse, fornendo i risultati mostrati nella tabella successiva. Determiniamo l'equazione di Arrhenius per tale reazione e, dai suoi parametri, deriviamo i parametri di attivazione

T (K)	k (s^{-1})
291,35	0,0107
296,05	0,0192
301,55	0,0372

Calcoliamo il reciproco della temperatura 1/T ed il logaritmo naturale della costante cinetica ln(k).

T (K)	1/T	k (s^{-1})	ln(k)
291,35	$3{,}432\cdot10^{-3}$	0,0107	-4,5375
296,05	$3{,}378\cdot10^{-3}$	0,0192	-3,9528
301,55	$3{,}316\cdot10^{-3}$	0,0372	-3,2914

Riportando i dati su di un grafico vediamo che si allineano su di una retta della quale possiamo stimare graficamente la pendenza

Tuttavia, per una stima più precisa del valore della pendenza e dell'intercetta possiamo applicare ai dati il metodo dei minimi quadrati, per il quale

$$pendenza = \frac{N \cdot (\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad intercetta = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

dove

x = variabile indipendente (nel nostro caso il reciproco della temperatura 1/T)
y = variabile dipendente (nel nostro caso il logaritmo della costante cinetica ln(k))
N = numero di dati sperimentali
Σx = Sommatoria di tutti i valori di x
Σy = Sommatoria di tutti i valori di y
Σxy = Sommatoria di tutti i valori dei prodotti xy
Σx^2 = Sommatoria di tutti i valori di x^2
$(\Sigma x)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di x

costruiamo dunque la seguente tabella

x	1/T	$3,432 \cdot 10^{-3}$	$3,378 \cdot 10^{-3}$	$3,316 \cdot 10^{-3}$	Σx = 0,0101263054
y	ln(k)	-4,5375	-3,9528	-3,2914	Σy = -11,78180306
xy		-0,015574	-0,013352	-0,010915	Σxy = -0,039841136
x^2		$1,178 \cdot 10^{-5}$	$1,141 \cdot 10^{-5}$	$1,100 \cdot 10^{-5}$	Σx^2 = $3,41874346 \cdot 10^{-5}$

$$pendenza = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = -10.733$$

$$E_{att} = -R \cdot pendenza = -8,3145 \cdot (-10733) = 89.239 \ J/mol = 89.2 \ kJ \times mol^{-1}$$

$$\text{intercetta} = \ln(\text{A}) = \frac{(\Sigma y)(\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = 32,301$$

A = $e^{30,301}$= 1,067 10^{14} s^{-1}

L'equazione di Arrhenius per la reazione è dunque

$$k = 1,067 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{-89.239}{RT}}$$

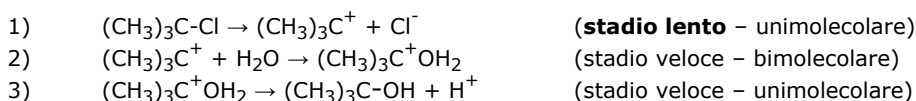
Utilizzando un valore medio della temperatura, pari a (291,35+296,05+301,55)/3=296,32 K, l'entalpia di attivazione vale

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT = 89.239 - 8,3145 \cdot 296,32 = 86.775 \text{ J mol}^{-1}$$

mentre l'entropia di attivazione è

$$\Delta S^{\ddagger} = R\left(\ln A - \ln \frac{k_B \ T}{h} - 1\right) = 8,3145\left(32,301 - \ln\left(\frac{1,38065 \cdot 10^{-23} \cdot 296,32}{6,62607 \cdot 10^{-34}}\right) - 1\right) = 15,4 \ J \cdot K^{-1}$$

Il valore positivo dell'entalpia di attivazione ci suggerisce che lo stadio limitante della reazione debba essere unimolecolare. L'idrolisi di un alogenuro alchilico terziario è infatti un classico esempio di sostituzione nucleofila uni molecolare (S_N1) alla quale si attribuisce il seguente meccanismo di reazione in tre stadi

1) $(CH_3)_3C\text{-}Cl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$ (**stadio lento** – unimolecolare)
2) $(CH_3)_3C^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C^+OH_2$ (stadio veloce – bimolecolare)
3) $(CH_3)_3C^+OH_2 \rightarrow (CH_3)_3C\text{-}OH + H^+$ (stadio veloce – unimolecolare)

19.8 Relazione tra ΔG° e E°

La relazione esistente tra ΔG° e la costante di equilibrio è sostanzialmente analoga a quella esistente tra il potenziale standard E° e la costante di equilibrio per le reazioni redox

$$\Delta G^o = -RT \cdot \log_e K$$

$$E^o = \frac{RT}{nF} \cdot \log_e K$$

Riscrivendo la prima in funzione di K e sostituendo opportunamente nella seconda, otteniamo la seguente relazione tra ΔG° e E°

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

analoga alla relazione che ci permetteva di calcolare il lavoro eseguibile da una pila.

Calcoliamo ad esempio il ΔG° dello ione alluminio, sapendo che il potenziale standard di riduzione della coppia redox Al^{3+}/Al è E° = - 1,663 V

La reazione di cui vogliamo calcolare il ΔG° è la seguente

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

Calcoliamo il ΔG° della reazione

$$\Delta G^o = -nFE^o = -3 \cdot 96.478 \text{ C} \cdot \left(-1{,}663 \ \frac{\text{J}}{\text{C}}\right) = +481{,}3 \text{ kJ}$$

Calcoliamo ora il ΔG° dello ione alluminio, ricordando che il ΔG° degli elementi è convenzionalmente nullo

$$\Delta G° = \Sigma(\Delta G°_{prodotti}) - \Sigma(\Delta G°_{reagenti}) = 0 - X = + 481{,}3 \text{ kJ}$$

e quindi

$$\Delta G^o_{Al^{3+}} = X = -481{,}3 \,\text{kJ}$$

19.9 Dipendenza delle funzioni di stato dalla Temperatura: Calore Specifico

Il **calore specifico** di una sostanza è definito come la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °C la temperatura di un'unità di massa (generalmente un grammo o un chilogrammo) del materiale. Attualmente si preferisce usare il termine **capacità termica specifica**.

Una grandezza analoga è il **calore molare** (o **capacità termica molare**), definito come la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 kelvin (K) la temperatura di una mole di sostanza.

Il calore specifico di una sostanza dipende dalla trasformazione termodinamica a cui tale sostanza è sottoposta. In generale si utilizzano due valori, riferiti a una trasformazione isobara oppure isocora: il calore specifico a *pressione costante*, simboleggiato con c_p, e il calore specifico a *volume costante*, c_v.

Mentre per la materia in fase condensata c_p e c_v sono praticamente coincidenti, per un aeriforme, invece, il calore specifico a pressione costante differisce da quello a volume costante a causa del lavoro di espansione.

Moltiplicando i calori specifici per la massa m otteniamo le **capacità termiche** C_p e C_v. Ovviamente le capacità termiche si ottengono anche moltiplicando i calori molari per il numero di moli n.

La **relazione di Mayer**, valida per tutti i gas perfetti, lega il calore molare a pressione costante c_p e il calore molare a volume costante c_v alla costante R dei gas perfetti.

$$c_p = c_v + R$$

La relazione di Mayer si può esprimere anche per le capacità termiche:

$$C_p = C_v + nR$$

Nel modello teorico del gas perfetto il valore della capacità termica molare a volume costante è pari a:

- per gas monoatomici $c_v = \frac{3}{2}R = 12,472$ J·K^{-1}·mol^{-1}
- per gas biatomici $c_v = \frac{5}{2}R = 20,786$ J·K^{-1}·mol^{-1}

- per gas poliatomici $c_v = \frac{7}{2}R = 29{,}101$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Mentre, essendo $c_p = c_v + R$, la capacità termica molare a pressione costante per un gas perfetto vale:

- per gas monoatomici $c_p = \frac{5}{2}R = 20{,}786$ J·K^{-1}·mol^{-1}
- per gas biatomici $c_p = \frac{7}{2}R = 29{,}101$ J·K^{-1}·mol^{-1}
- per gas poliatomici $c_p = \frac{9}{2}R = 37{,}415$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Il calore specifico a pressione e volume costante sono correlabili rispettivamente all'entalpia e all'energia interna.

19.9.1 Dipendenza dell'Energia interna da T

per l'energia interna abbiamo:

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1),$$

dove:
m: è la massa di fluido coinvolta
$\Delta T = (T_2 - T_1)$: è la variazione di temperatura (K).
c_v: è il calore specifico a volume costante
.

19.9.2 Dipendenza dell'Entalpia da T: equazione di Kirchhoff

per l'entalpia vale:

$$\Delta H = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

dove c_p è il calore specifico a pressione costante.

Nel caso di una reazione chimica di cui si conoscano le entalpie standard di formazione delle specie chimiche si avrà

$$\Delta H_{reaz} = \Delta H^0_{reaz} + \Delta C_p \cdot (T - 298{,}15)$$

nota come **equazione di Kirchhoff**, dove ΔC_p è la somma delle capacità termiche dei prodotti meno la somma delle capacità termiche dei reagenti

$$\Delta C_p = \sum_i^{prodotti} C_{p(i)} - \sum_j^{reagenti} C_{p(j)}$$

o, utilizzando le capacità termiche molari c_p (calori molari),

$$\Delta C_p = \sum_i^{prodotti} n_i c_{p(i)} - \sum_j^{reagenti} n_j c_{p(j)}$$

Esempio

Un recipiente rigido, con pareti perfettamente adiabatiche, è diviso da un diaframma in due settori. In uno sono presenti 2 moli di N_2 a 400 K, nell'altro 3 moli di CO_2 a 500 K. Calcoliamo la temperatura finale che raggiunge la miscela gassosa quando viene tolto il diaframma.

Alla fine della trasformazione la CO_2 si è raffreddata da 500 K a T_{fin} cedendo una quantità di calore pari a

$$Q_{CO_2} = -n \cdot c_v \left(500 - T_{fin}\right)$$

mentre l'azoto si è riscaldato da 400 K a T_{fin} acquistando una quantità di calore pari a

$$Q_{N_2} = n \cdot c_v \left(T_{fin} - 400\right)$$

Essendo il sistema adiabatico, alla fine della trasformazione non avrà scambiato con l'ambiente ne' lavoro ne' calore e dunque la sua energia interna sarà rimasta inalterata $\Delta U = 0$. In altre parole la quantità di calore ceduta dalla CO_2 è esattamente uguale alla quantità di calore acquistata dall'azoto.

$$\Delta U = n_{N_2} \cdot c_v \left(T_{fin} - 400\right) - n_{CO_2} \cdot c_v \left(500 - T_{fin}\right) = 0$$

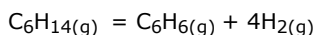
Essendo l'azoto un gas biatomico e la CO_2 un gas triatomico usiamo come capacità termiche molari rispettivamente 5R/2 e 7R/2

$$\Delta U = 2 \cdot \frac{5R}{2}\left(T_{fin} - 400\right) - 3 \cdot \frac{7R}{2}\left(500 - T_{fin}\right) = 0$$

T_{fin} = 467,74 K

Esempio

Quando il n-esano passa sopra un catalizzatore di Cromo a 500°C si formano benzene ed idrogeno

$$C_6H_{14(g)} = C_6H_{6(g)} + 4H_{2(g)}$$

Calcolare l'entalpia di reazione, sapendo che l'entalpia standard di reazione è ΔH° = 250,3 kJ/mol e che le capacità termiche molari a pressione costante delle specie chimiche sono

Esano = 38,16 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Idrogeno = 20,82 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Benzene = 82,93 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

Calcoliamo la differenza tra le capacità termiche dei prodotti e dei reagenti

$$\Delta C_p = \left(C_{Benzene} + C_{Idrogeno}\right) - \left(C_{n-esano}\right) = \left(82,93 + 4 \times 20,82\right) - \left(38,16\right) = 128,05 \text{ J K}^{-1}$$

Calcoliamo ora l'entalpia di reazione a 500°C

$$\Delta H^{500}_{reaz} = \Delta H^{\circ}_{reaz} + \Delta C_p \left(T - 298,15\right) = 250,3 + 0,12805 \cdot \left(773,15 - 298,15\right) = 311,1 \text{ kJ/mol}$$

19.9.3 Dipendenza dell'Entropia da T

La dipendenza dell'entropia dalla Temperatura si esprime tramite la seguente relazione

$$\Delta S = n \cdot c \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_{iniz}}$$

dove
n = numero di moli
c = capacità termica molare
Nel caso di una reazione chimica di cui si conoscano le entropie standard delle specie chimiche si avrà

$$\Delta S_{reaz} = \Delta S^{\circ}_{reaz} + \Delta C \cdot \ln \frac{T_{fin}}{298,15}$$

dove ΔC è la somma delle capacità termiche dei prodotti meno la somma delle capacità termiche dei reagenti (a volume o a pressione costante a seconda dei casi)

Esempio

Data la reazione di dissociazione dell'ipoazotide $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ ed utilizzando i dati della tabella seguente riferiti a 25°C, determinare il grado di dissociazione dell'ipoazotide a 25°C e a 100°C, alla pressione di 1,5 atm

	$\Delta H_f°$ (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})	c_p (J K^{-1} mol^{-1})
N_2O_4	**9,16**	**304,29**	**77,28**
NO_2	**33,18**	**240,06**	**37,20**

L'entalpia di reazione a 25°C è $\Delta H_r° = 2 \cdot 33{,}18 - 9{,}16 = 57{,}20$ kJ
L'entropia di reazione a 25°C è $\Delta S_r° = 2 \cdot 240{,}06 - 304{,}29 = 175{,}83 \text{ J K}^{-1}$
L'energia libera di reazione a 25°C è $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\,\Delta S_r° = 57{,}20 - 298{,}15 \cdot 0{,}17583 = 4{,}78$ kJ

Calcoliamo ora la costante di equilibrio a 25°C

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{4780}{8{,}3145 \cdot 298{,}15}} = 0{,}145$$

Indichiamo ora con n il numero iniziale di moli di ipoazotide e con α il suo grado di dissociazione. All'equilibrio avremo

numero di moli di ipoazotide N_2O_4 dissociate = $n\alpha$
numero di moli di ipoazotide N_2O_4 indissociate = $n - n\alpha = n(1-\alpha)$
numero di moli di biossido NO_2 generate = $2n\alpha$
numero di moli totali = $n - n\alpha + 2n\alpha = n + n\alpha = n(1+\alpha)$

Le frazioni molari delle due specie chimiche saranno pertanto

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \qquad \chi_{NO_2} = \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}$$

e le loro pressioni parziali all'equilibrio

$$p_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot p_{tot} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot p_{tot} \qquad p_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot p_{tot} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \cdot p_{tot}$$

Scriviamo ora la relazione di equilibrio

$$k_p = \frac{\left(p_{NO_2}\right)^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot P_{tot}^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot P_{tot}} = \frac{4\alpha^2 \cdot P_{tot}}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2 \cdot P_{tot}}{1-\alpha^2}$$

dalla quale, esplicitando α, si ottiene

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_p}{4p_{tot} + k_p}} = \sqrt{\frac{0{,}145}{4 \cdot 1{,}5 + 0{,}145}} = 0{,}1536 = 15{,}36\%$$

Stimiamo ora l'entalpia di reazione a 100°C calcolando inizialmente la differenza tra le capacità termiche delle specie chimiche

$$\Delta C_p = 2 \cdot 37{,}20 - 77{,}28 = -2{,}88 \text{ J K}^{-1}$$

Ed ora usiamo l'equazione di Kirchhoff per stimare l'entalpia

$$\Delta H_r = \Delta H_r° + \Delta C_p \cdot \Delta T = 57{,}20 + (-0{,}00288) \cdot (373{,}15 - 298{,}15) = 57{,}00 \text{ kJ}$$

Stimiamo ora l'entropia di reazione a 100°C

$$\Delta S^{100°} = \Delta S^{°} + \Delta C_p \cdot \ln\frac{T^{100°}}{T^{25°}} = 175{,}83 - 2{,}88 \cdot \ln\frac{373{,}15}{298{,}15} = 175{,}18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Stimiamo l'energia libera di reazione a 100°C

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\,\Delta S_r = 57{,}00 - 373{,}15 \cdot 0{,}17518 = -8{,}37 \text{ kJ}$$

Calcoliamo ora la costante di equilibrio a 100°C

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{8370}{8{,}3145 \cdot 373{,}15}} = 14{,}85$$

e stimiamo infine il grado di dissociazione dell'ipoazotide a 100°C
dalla quale, esplicitando α, si ottiene

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_p}{4p_{tot} + k_p}} = \sqrt{\frac{14{,}85}{4 \cdot 1{,}5 + 14{,}85}} = 0{,}8439 = 84{,}39\%$$

* * * * * * * * * * * * * * *

19.9.4 Dipendenza dell’Energia Libera da T

La dipendenza dell’Energia Libera dalla Temperatura può essere espressa attraverso diverse formule approssimate in relazione ai dati disponibili.

Nel caso più semplice si parte dalla constatazione che i valori di ΔH e di ΔS variano in modo trascurabile al variare della temperatura, mentre ΔG è fortemente dipendente dalla temperatura. E' allora possibile stimare il valore di ΔG alla generica temperatura T, utilizzando i valori tabulati (supposti costanti) di ΔH° e di ΔS° alla temperatura di 25°C.

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$$

In alternativa è possibile utilizzare una delle seguenti due relazioni

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G^o - \Delta S^o \cdot \left(T - T^o\right)$$

o

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G^o \cdot \frac{T}{T^o} + \Delta H^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T^o}\right)$$

dove T° = 298,15 K

Esempio

Data la reazione $2HBr_{(g)} = H_{2(g)} + Br_{2(g)}$ ed utilizzando i dati della tabella seguente riferiti a 25°C, determinare la costante di equilibrio alla temperatura di 25°C e di 1000 K

	$\Delta G_f°$ (kJ mol^{-1})	$\Delta H_f°$ (kJ mol^{-1})
HBr	**-53,45**	**-36,40**
Br_2	**3,110**	**30,907**
H_2	**0**	**0**

L’entalpia di reazione a 25°C è $\Delta H_r° = 30,907 - 2\cdot(-36,40) = 103,707$ kJ

L’energia libera di reazione a 25°C è $\Delta G_r° = 3,110 - 2 \cdot(- 53,45) = 110,01$ kJ

Calcoliamo ora la costante di equilibrio a 25°C

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{110010}{8,3145 \cdot 298,15}} = 5,3 \cdot 10^{-20}$$

Ora stimiamo il valor dell’energia libera a 1000 K

$$\Delta G_{(1000K)} = \Delta G^o \cdot \frac{T}{T^o} - \Delta H^o \cdot \left(1 - \frac{T}{T^o}\right) = 110,01 \cdot \frac{1000}{298,15} + 103,707 \cdot \left(1 - \frac{1000}{298,15}\right) = 124,85 \text{ kJ}$$

e ricalcoliamo infine la costante di equilibrio a 1000 K

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{124850}{8,3145 \cdot 1000}} = 3,0 \cdot 10^{-7}$$

19.10 ΔG° e ΔS° di mescolamento

Quando due componenti diversi si miscelano tra loro per formare una soluzione, l’entropia del sistema aumenta perché, a parità di energia, aumenta il numero dei modi diversi in cui gli atomi dei due componenti possono distribuirsi nello spazio. Si può dimostrare che la variazione di entropia associata al mescolamento di due componenti A e B, alla medesima temperatura T (**miscelamento o mescolamento isotermo**), per formare una soluzione è espressa dalla seguente relazione:

$$\Delta S_{mesc} = R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_i}$$

Nel caso in cui il mescolamento isotermo avvenga tra componenti gassosi, la relazione può essere scritta in funzione delle pressioni parziali. Ricordando infatti che, a temperatura costante, pressione e volume sono inversamente proporzionali possiamo scrivere

$$\Delta S_{mesc} = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{p_{i_{(fin)}}}{p_{i_{(iniz)}}}$$

Se infine i componenti gassosi che si mescolano sono tutti alla medesima pressione iniziale (**mescolamento isotermo ed isobaro**) , questa risulterà essere uguale alla pressione finale totale della miscela gassosa ($p_i = p_{tot}$) e, per la legge di Dalton delle miscele gassose, potremo scrivere

$$\Delta S_{mesc} = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{p_{i_{(fin)}}}{p_{i_{(iniz)}}} = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{p_{i_{(fin)}}}{p_{tot}} = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \chi_i$$

o, dividendo e moltiplicando per il numero di moli totali n,

$$\Delta S_{mesc} = -nR \cdot \sum_i \chi_i \cdot \ln \chi_i$$

Ricordando poi che $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ *e che nei processi di mescolamento* $\Delta H = 0$, l'energia libera di mescolamento isotermo risulta pari

$$\Delta G_{mesc} = -T \cdot \Delta S_{mesc}$$

Esempio 1

Un recipiente di 8 dm^3 è diviso in due comparti di 3 e 5 dm^3, separati da un setto rimovibile. Nel comparto più piccolo è contenuto O_2 ad 1 atm e 25° C, nell'altro si trova He a 3 atm e nelle stesse condizioni di T. Calcolare il ΔS ed il ΔG quando viene rimosso il setto e consentito il mescolamento dei due gas. Calcolare inoltre la pressione totale della miscela e le pressioni parziali dei singoli componenti

Calcoliamo il numero di moli di O_2 e di He applicando l'equazione di stato dei gas perfetti pV=nRT (la temperatura è di 25+273,15=298,15K)

$$n_{O_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 3}{0,082 \cdot 298,15} = 0,1227$$

$$n_{He} = \frac{pV}{RT} = \frac{3 \cdot 5}{0,082 \cdot 298,15} = 0,6135$$

Calcoliamo il ΔS

$$\Delta S_{mesc} = R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_i} = R \cdot \left(n_{O_2} \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_{O_2}} + n_{He} \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_{He}} \right)$$

$$\Delta S_{mesc} = 8,3145 \cdot \left(0,1227 \cdot \ln \frac{8}{3} + 0,6135 \cdot \ln \frac{8}{5} \right) = 3,40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Calcoliamo il ΔG

$$\Delta G_{mesc} = -T \cdot \Delta S_{mesc} = -298,15 \cdot 3,40 = -1013,71 \text{ joule}$$

Sapendo che il numero totale di moli nel recipiente è pari a 0,1227+0,6135=0,7362, possiamo ora calcolare la pressione totale della miscela

$$p_{tot} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,7362 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{8} = 2,25 \text{ atm}$$

mentre le pressioni parziali sono

$$p_{O_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1227 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{8} = 0,375 \text{ atm}$$

$$p_{He} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,6135 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{8} = 1,875 \text{ atm}$$

Si noti come il ΔS possa essere calcolato anche utilizzando i valori di pressione

$$\Delta S_{mesc} = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{p_{i_{(fin)}}}{p_{i_{(iniz)}}} = -R \cdot \left(n_{O_2} \cdot \ln \frac{p_{O_{2(fin)}}}{p_{O_{2(iniz)}}} + n_{He} \cdot \ln \frac{p_{He_{(fin)}}}{p_{he_{(iniz)}}} \right)$$

$$\Delta S_{mesc} == -8,3145 \cdot \left(0,1227 \cdot \ln \frac{0,375}{1} + 0,6135 \cdot \ln \frac{1,875}{3} \right) = 3,40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Esempio 2

Un recipiente è diviso in due comparti, separati da un setto rimovibile. In un comparto è contenuta una mole di N_2 a 1 atm e 20° C, nell'altro si trovano 3 moli di H_2 nelle stesse condizioni di p e T. Calcolare il ΔS ed il ΔG quando viene rimosso il setto e consentito il mescolamento dei due gas.

Quando il setto si apre il numero totale di moli che si mescolano è pari a 3+1=4. La frazione molare di Azoto sarà pari a 1/4=0,25, mentre quella dell'idrogeno sarà ovviamente 3/4=0,75

Calcoliamo il ΔS

$$\Delta S_{mesc} = -nR \cdot \sum_i \chi_i \cdot \ln \chi_i = -nR \cdot \left(\chi_{O_2} \cdot \ln \chi_{O_2} + \chi_{H_2} \cdot \ln \chi_{H_2} \right)$$

$$\Delta S_{mesc} = -4 \cdot 8,3145 \cdot \left(0,25 \cdot \ln 0,25 + 0,75 \cdot \ln 0,75 \right) = 18,70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

l'energia libera di mescolamento risulta pari

$$\Delta G_{mesc} = -T\Delta S_{mesc} = 293,15 \cdot 18,70 = -5481,90 \text{ J}$$

* * * * * * * * * * * * * * *

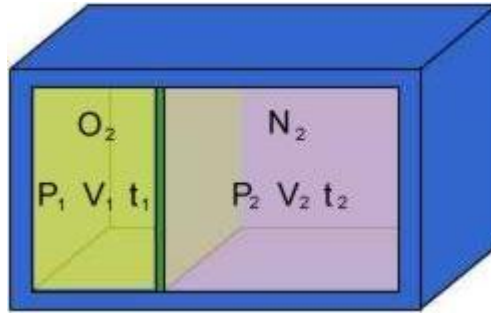
Nel caso in cui il mescolamento avvenga tra componenti a diversa temperatura, la variazione di entropia e di energia libera dovrà tener conto anche del flusso di calore interno. La variazione entropica legata al flusso di calore si calcola con la seguente relazione

$$\Delta S = \sum_i n_i \cdot c_i \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_i}$$

dove c è la capacità termica molare (a volume o pressione costante a seconda dei casi).

E dunque, considerando sia la variazione di entropia legata all'eventuale scambio termico, sia la variazione di entropia legata al mescolamento vero e proprio, possiamo scrivere

$$\Delta S_{mesc} = \sum_i n_i \cdot c_i \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_i} + R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_i}$$

Esempio
Si supponga che in un recipiente rigido, con pareti perfettamente adiabatiche, si trovino ossigeno e azoto, divisi da un diaframma, alla pressione e alla temperatura assegnate.

p_1 = 1 bar = 100.000 Pa — p_2 = 2 bar = 200.000 Pa
V_1 = 1 m^3 — V_2 = 2 m^3
t_1 = 100°C = 373,15 K — t_2 = 200°C = 473,15 K

Togliendo il diaframma, i due gas si miscelano. Calcolare la temperatura e la pressione della miscela e determinare la variazione di entropia del sistema.

Applicando l'equazione di stato dei gas, calcoliamo il numero di moli di Ossigeno e di Azoto

$$n_{O_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100.000 \cdot 1}{8,3145 \cdot 373,15} = 32,23 \qquad n_{N_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{200.000 \cdot 2}{8,3145 \cdot 473,15} = 101,68$$

Dividiamo idealmente il processo in due fasi. Nella prima i due gas raggiungono l'equilibrio termico scambiandosi calore. Nella seconda fase i due gas, alla stessa temperatura, si mescolano.
Calcoliamo la temperatura finale. Ricordando che lo scambio di calore interno al sistema non modifica la sua energia interna, possiamo scrivere

$$\Delta U = n_{O_2} \cdot c_v \left(T_{fin} - 373,15\right) - n_{N_2} \cdot c_v \left(473,15 - T_{fin}\right) = 0$$

Essendo sia l'azoto che l'ossigeno gas biatomici usiamo per entrambi la medesima capacità termiche molare pari a 5R/2

$$\Delta U = 32,23 \cdot \frac{5R}{2} \left(T_{fin} - 373,15\right) - 101,68 \cdot \frac{5R}{2} \left(473,15 - T_{fin}\right) = 0$$

T_{fin} = 449,08 K

La pressione totale della miscela sarà

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\left(32,23 + 101,68\right) \cdot 8,3145 \cdot 449,08}{\left(1+2\right)} = 166.700 \text{ Pa} = 1,667 \text{ bar}$$

Calcoliamo ora la variazione di entropia legata allo scambio termico

$$\Delta S = \sum_i n_i \cdot c_i \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_i} = n_{O_2} \cdot \frac{5R}{2} \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_{O_2}} + n_{N_2} \cdot \frac{5R}{2} \cdot \ln \frac{T_{fin}}{T_{N_2}}$$

$$\Delta S = 32,23 \cdot \frac{5R}{2} \cdot \ln \frac{449,08}{373,15} + 101,68 \cdot \frac{5R}{2} \cdot \ln \frac{449,08}{473,15} = 124,087 - 110.351 = 13,736 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Calcoliamo la variazione di entropia legata al mescolamento isotermo

$$\Delta S_{mesc} = R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_i} = R \cdot \left(n_{O_2} \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_{O_2}} + n_{N_2} \cdot \ln \frac{V_{fin}}{V_{N_2}} \right)$$

$$\Delta S_{mesc} = 8,3145 \cdot \left(32,23 \cdot \ln\frac{3}{1} + 101,68 \cdot \ln\frac{3}{2} \right) = 637,190 \ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

La variazione complessiva di entropia è pertanto pari a 13,736 + 637,190 = **650,926 J K^{-1}**

19.11 La costante di equilibrio K per temperature diverse da 25°C – Equazione di van't Hoff

La relazione

$$1) \quad \Delta G = \Delta \mathrm{H} - T \cdot \Delta S$$

è valida a qualsiasi temperatura. I valori di ΔH e di ΔS variano in modo trascurabile al variare della temperatura, mentre ΔG è fortemente dipendente dalla temperatura. Come abbiamo già visto, è' allora possibile stimare il valore di ΔG alla generica temperatura T, utilizzando i valori tabulati (supposti costanti) di ΔH° e di ΔS° alla temperatura di 25°C.

$$2) \quad \Delta G_{(T)} = \Delta \mathrm{H}^o - T \cdot \Delta S^o$$

In modo analogo si calcola la costante di equilibrio $K_{(T)}$ alla temperatura T diversa da 298,15 (T°). Dividendo ambo i membri della 2) per -RT si ottiene

$$3) \quad -\frac{\Delta G_{(T)}}{RT} = \frac{T \cdot \Delta S^o - \Delta \mathrm{H}^o}{RT}$$

$$4) \quad e^{\left(-\frac{\Delta G_{(T)}}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta \mathrm{H}^o}{RT}\right)}$$

Ricordando poi che

$$K_{(T)} = e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}$$

e

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T^o}$$

sostituendo opportunamente nella 4) si ottiene

$$K_{(T)} = e^{\left(\frac{T\left(\frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T^\circ}\right) - \Delta H^\circ}{RT}\right)}$$

da cui

$$K_{(T)} = e^{\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta G^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)}$$

$$K_{(T)} = e^{\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT^\circ}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)}$$

e infine

$$5) \quad K_{(T)} = K_{(T°)} \cdot e^{\left[-\frac{\Delta H°}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T°} \right) \right]}$$

La relazione (di van't Hoff) vale per due temperature qualsiasi, ma è particolarmente utile se T° = 298,15 K in quanto i valori delle grandezze termodinamiche sono tabulati per tale temperatura. In questo caso la 5) diventa

$$K_{(T)} = K_{(T°)} \cdot e^{\left[-\frac{\Delta H° \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]}$$

(Il fattore 10^3 trasforma i kiloJoule in Joule)

Esempio 1

Sapendo che la K_c a 25°C della reazione $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftarrows 2HCl_{(g)}$ è pari a 4,0 10^{31}, calcolarne il valore a 500 K.
Dai valori tabulati a 25°C delle funzioni termodinamiche ricaviamo i ΔH° delle specie chimiche. Il ΔH° della reazione sarà

$$\Delta H^o_{reaz} = \Sigma \Delta H^o_{prod} - \Sigma \Delta H^o_{reag}$$

$$\Delta H^o_{reaz} = 2\Delta H^o_{HCl} - \left(\Delta H^o_{H_2} + \Delta H^o_{Cl_2} \right) = 2 \cdot (-92,307) - (0+0) = -184,614 \ Kj$$

Il valore della costante di equilibrio sarà allora pari a

$$K_{(500)} = 4,0 \cdot 10^{31} \cdot e^{\left[-\frac{-184,614 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} = 3,5 \cdot 10^{18}$$

Esempio 2

Il bromo molecolare è dissociato al 24% a 1600 K e 1.00 bar nell'equilibrio: $Br_{2(g)} \rightleftarrows 2Br_{(g)}$
Calcolare la costante di equilibrio e il $\Delta G°_{reaz}$ a 25 °C sapendo che $\Delta H°_{reaz}$ = -112 kJ mol^{-1} in tutto l'intervallo di temperatura.

Per ogni 100 molecole di Br_2 inizialmente presenti, 24 reagiscono producendo 48 atomi di Br, mentre le altre 76 molecole rimangono inalterate. All'equilibrio troveremo 76+48=124 particelle. La frazione molare di Br_2 all'equilibrio sarà 76/124=0,613, mentre quella di Br sarà 48/124=0,387
La pressione totale all'equilibrio è di 1 bar, pari a 0,987 atm. La pressione parziale dei gas all'equilibrio è data dal prodotto della rispettiva frazione molare per la pressione totale è sarà dunque pari a

$$P_{Br_{2(eq)}} = P_{tot} \cdot \chi_{Br_2} = 0,987 \cdot 0,613 = 0,605 atm$$

$$P_{Br_{(eq)}} = P_{tot} \cdot \chi_{Br} = 0,987 \cdot 0,387 = 0,382 atm$$

ora calcoliamo la costante di equilibrio a 1600 K

$$k = \frac{(P_{Br})^2}{P_{Br_2}} = \frac{(0,382)^2}{0,605} = 0,241$$

Per calcolare la costante di equilibrio alla temperatura di 25°C usiamo la relazione di van't Hoff

$$K_{(T)} = K_{(T°)} \cdot e^{\left[-\frac{\Delta H° \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]}$$

Sostituendo i valori otteniamo

$$K_{(1600K)} = K_{(298,15K)} \cdot e^{\left[-\frac{112 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{1600} - \frac{1}{298,15} \right) \right]}$$

$$0,241 = K_{(298,15K)} \cdot e^{36,763} = K_{(298,15K)} \cdot 9,249 \cdot 10^{15}$$

$$K_{(298,15K)} = \frac{0,241}{9,249 \cdot 10^{15}} = 2,6 \cdot 10^{-17}$$

Esempio 3

Per la dissociazione dell'acqua $H_2O_{(l)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ l'entalpia di reazione è $\Delta H°_{reaz}$ = 55.84 kJ/mol. A 25°C, la costante di equilibrio è $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ e si ha pH = 7. Stimare il valore del pH a 50°C

Usando l'equazione di Van't Hoff possiamo calcolare il valore della costante di equilibrio per la dissociazione dell'acqua alla temperatura di 50°C.

$$k_w^{50°} = k_w^{25°} \cdot e^{\frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_{50}}\right)} = 1 \cdot 10^{-14} \cdot e^{\frac{55840}{8,3145}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{323,15}\right)} = 5,71 \cdot 10^{-14}$$

essendo poi $k_w = [H^+][OH^-]$ e, per l'acqua pura, $[H^+]=[OH^-]$ si avrà

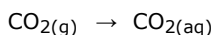
$$\left[H^+\right] = \left[OH^-\right] = \sqrt{k_w} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-14}} = 2,39 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 2,39\ 10^{-7} = 6,62$$

Esempio 4

Calcoliamo la concentrazione ematica di anidride carbonica a 37°C (temperatura corporea), sapendo che il ΔH° di formazione della CO_2 gassosa è pari a -393,51 kJ/mol, il ΔH° di formazione della CO_2 in soluzione acquosa è pari a -413,80 kJ/mol, la costante di Henry a 25°C per la CO_2 vale $3,4\ 10^{-2}$ M atm^{-1} e che la pressione parziale della CO_2 negli alveoli polmonari è di 40 mm Hg

Valutiamo l'entalpia di solubilizzazione ΔH_{sol} della CO_2 come differenza tra l'entalpia di formazione dei prodotti e l'entalpia di formazione dei reagenti della seguente reazione di solubilizzazione

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$$

$$\Delta H_{sol} = (-413,80) - (-393,51) = -20,29 \text{ kJ/mol}$$

Calcoliamo la costante di Henry a 37° C (= 310,15K)

$$K_H^{T_2} = K_H^{T_1} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H^0_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$K_H^{37} = 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left[\frac{-20.290}{8,3145}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{310,15}\right)\right] = 2,5 \cdot 10^{-2} M \cdot atm^{-1}$$

Applichiamo la legge di Henry per calcolare la concentrazione di CO_2 nel sangue quando la sua pressione parziale è pari a 40 mm Hg (= 40/ 760 atm)

$$\left[CO_2\right] = K_H \cdot p_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{40}{760} = 1,3 \cdot 10^{-3} M = 1,3\ mM$$

20 Appendici

20.1 Costanti di dissociazione acida e basica (a 25°C)

Acidi inorganici	Stadio		K_a
arsenico	1	H_3AsO_3	$5,6 \cdot 10^{-3}$
arsenico	2	$H_2AsO_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
arsenico	3	$HAsO_3^{2-}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
arsenioso		$HAsO_2$	$6 \cdot 10^{-10}$
azotidrico		HN_3	$2,6 \cdot 10^{-5}$
borico	1	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$
borico	2	$H_2BO_3^-$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
borico	3	HBO_3^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-14}$
carbonico	1	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$
carbonico	2	HCO_3^-	$5,6 \cdot 10^{-11}$
cianico		HCNO	$3,5 \cdot 10^{-4}$
cianidrico		HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
cloroso		$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
cromico	1	H_2CrO_4	$1,8 \cdot 10^{-1}$
cromico	2	$HCrO_4^-$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
fosforico	1	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$
fosforico	2	$H_2PO_4^-$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
fosforico	3	HPO_4^{2-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$
fosforoso	1	H_3PO_3	$1,0 \cdot 10^{-2}$
fosforoso	2	$H_2PO_3^-$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
fluoridrico		HF	$6,9 \cdot 10^{-4}$
germanico	1	H_2GeO_3	$2,6 \cdot 10^{-9}$
germanico	2	$HGeO_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
iodico		HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$
ipobromoso		HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$
ipocloroso		HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$
ipoiodoso		HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
iponitroso	1	$H_2N_2O_2$	$9 \cdot 10^{-8}$
iponitroso	2	$HN_2O_2^-$	$1 \cdot 10^{-11}$
iposolforoso	1	$H_2S_2O_4$	$4,3 \cdot 10^{-1}$
iposolforoso	2	$HS_2O_4^-$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
molibdico	1	H_2MoO_2	$5,7 \cdot 10^{-5}$
molibdico	2	$HMoO_2^-$	$5,8 \cdot 10^{-9}$
nitroso		HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
periodico		HIO_4	$2,3 \cdot 10^{-2}$
pirofosforico	1	$H_4P_2O_7$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
pirofosforico	2	$H_3P_2O_7^-$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
pirofosforico	3	$H_2P_2O_7^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
pirofosforico	4	$HP_2O_7^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
selenico	2	$HSeO_4^-$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
selenidrico	1	H_2Se	$1,5 \cdot 10^{-4}$
selenidrico	2	HSe^-	$1,1 \cdot 10^{-15}$
selenioso	1	H_2SeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$
selenioso	2	$HSeO_3^-$	$5 \cdot 10^{-8}$
silicico	1	H_2SiO_3	$2 \cdot 10^{-10}$
silicico	2	$HSiO_3^-$	$1 \cdot 10^{-12}$
stannico		H_2SnO_3	$4 \cdot 10^{-10}$
solfidrico	1	H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$
solfidrico	2	HS^-	$1 \cdot 10^{-19}$
solforico	2	HSO_4^-	$1,1 \cdot 10^{-2}$
solforoso	1	H_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-2}$
solforoso	2	$H_SO_3^-$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
tellurico	1	H_2TeO_4	$6 \cdot 10^{-7}$
tellurico	2	$HTeO_4^-$	$2 \cdot 10^{-8}$
telluridrico	1	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$
telluridrico	2	HTe^-	$1 \cdot 10^{-11}$
telluroso	1	H_2TeO_3	$7 \cdot 10^{-7}$
telluroso	2	$HTeO_3^-$	$4 \cdot 10^{-9}$
tetraborico	1	$H_2B_4O_7$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
tetraborico	2	$HB4O_7^-$	$7,7 \cdot 10^{-15}$
tiocianico	1	HCNS	$7.9 \cdot 10^{-2}$
tiosolforico	2	$HS_2O_3^-$	$1 \cdot 10^{-2}$
tungstico	1	H_2WO_4	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Vanadico	1	H_3WO_4	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Vanadico	2	$H_2WO_4^-$	$2,8 \cdot 10^{-9}$
Vanadico	3	HWO_4^{2-}	$5,0 \cdot 10^{-15}$

Cationi metallici	Stadio	K_a
Ag^+		$1,2 \cdot 10^{-12}$
Al^{3+}		$1,4 \cdot 10^{-5}$
Au^{3+}		$3,2 \cdot 10^{2}$
Ba^{2+}		$3,0 \cdot 10^{-14}$
Be^{2+}		$6,3 \cdot 10^{-7}$
Bi^{3+}		$7,9 \cdot 10^{-2}$
Ca^{2+}		$1,6 \cdot 10^{-13}$
Ce^{4+}		$1,3 \cdot 10^{1}$
Cd^{2+}		$7,9 \cdot 10^{-11}$
Co^{2+}		$1,3 \cdot 10^{-9}$
Cr^{2+}		$1,0 \cdot 10^{-10}$
Cr^{3+}		$1,5 \cdot 10^{-4}$
Cu^+		$5 \cdot 10^{-13}$
Cu^{2+}		$1,6 \cdot 10^{-7}$
Fe^{2+}		$1,7 \cdot 10^{-7}$
Fe^{3+}		$6,3 \cdot 10^{-3}$
Ga^{3+}		$2,5 \cdot 10^{-3}$
Hf^{4+}		$6,3 \cdot 10^{-1}$
Hg^{2+}		$2,6 \cdot 10^{-4}$
In^{3+}		$1,0 \cdot 10^{-4}$
K^+		$3,2 \cdot 10^{-15}$
La^{3+}		$3,2 \cdot 10^{-9}$

Li^{+}	$2,5 \cdot 10^{-14}$
Lu^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Mg^{2+}	$4,0 \cdot 10^{-12}$
Mn^{2+}	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Na^{+}	$6,3 \cdot 10^{-15}$
Ni^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Np^{4+}	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Pa^{4+}	$6,3 \cdot 10^{0}$
Pb^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Pu^{3+}	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Pu^{4+}	$3,2 \cdot 10^{-1}$
Sc^{3+}	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Sn^{2+}	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Sn^{4+}	$4,0 \cdot 10^{0}$
Sr^{2+}	$5,0 \cdot 10^{-14}$
Th^{4+}	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Ti^{3+}	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Tl^{+}	$6,3 \cdot 10^{-14}$
Tl^{3+}	$2,5 \cdot 10^{-1}$
U^{4+}	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Y^{3+}	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Zr^{4+}	$2,0 \cdot 10^{0}$
Zn^{2+}	$3,3 \cdot 10^{-10}$

Acidi organici	Stadio	K_a
acetico		$1,76 \cdot 10^{-5}$
adipico	1	$3,71 \cdot 10^{-5}$
adipico	2	$3,87 \cdot 10^{-5}$
ascorbico	1	$7,94 \cdot 10^{-5}$
ascorbico	2	$1,62 \cdot 10^{-12}$
barbiturico		$9,8 \cdot 10^{-5}$
benzoico		$6,46 \cdot 10^{-5}$
cloroacetico		$1,40 \cdot 10^{-3}$
citrico	1	$8,4 \cdot 10^{-4}$
citrico	2	$1,8 \cdot 10^{-5}$
citrico	3	$4,0 \cdot 10^{-6}$
dicloroacetico		$3,32 \cdot 10^{-2}$
formico		$1,77 \cdot 10^{-4}$
fumarico	1	$9,30 \cdot 10^{-4}$
fumarico	2	$3,62 \cdot 10^{-5}$
lattico		$8,4 \cdot 10^{-4}$
maleico	1	$1,42 \cdot 10^{-2}$
maleico	2	$8,57 \cdot 10^{-7}$
malonico	1	$1,49 \cdot 10^{-3}$
malonico	2	$2,03 \cdot 10^{-6}$
ossalico	1	$5,90 \cdot 10^{-2}$
ossalico	2	$6,40 \cdot 10^{-5}$
propionico		$1,34 \cdot 10^{-5}$
succinico	1	$6,89 \cdot 10^{-5}$
succinico	2	$2,47 \cdot 10^{-6}$
α tartarico	1	$1,04 \cdot 10^{-3}$
α tartarico	2	$4,55 \cdot 10^{-5}$
tereftalico		$3,1 \cdot 10^{-4}$
tricloroacetico		$2 \cdot 10^{-1}$
urico		$1,3 \cdot 10^{-4}$
vinilacetico		$4,57 \cdot 10^{-5}$
fenolo		$1,28 \cdot 10^{-10}$

Basi inorganiche	Stadio	K_b
ammoniaca		$1,8 \cdot 10^{-5}$
idrossido di berillio	2	$5 \cdot 10^{-11}$
idrossido di zinco	2	$4,4 \cdot 10^{-5}$
idrossido di argento		$8,3 \cdot 10^{-3}$

Basi organiche	Stadio	K_b
anilina		$3,82 \cdot 10^{-10}$
caffeina		$4,1 \cdot 10^{-14}$
chinina	1	$1,1 \cdot 10^{-6}$
chinina	2	$1,35 \cdot 10^{-10}$
dietilammina		$9,6 \cdot 10^{-4}$
etilammina		$5,6 \cdot 10^{-4}$
idrazina		$1,7 \cdot 10^{-6}$
metilammina		$4,38 \cdot 10^{-4}$
morfina		$1,6 \cdot 10^{-6}$
nicotina		$1,0 \cdot 10^{-6}$
novocaina		$7 \cdot 10^{-6}$
piridina		$1,71 \cdot 10^{-9}$
stricnina		$1 \cdot 10^{-6}$
urea		$1,3 \cdot 10^{-14}$

20.2 Prodotti di solubilità (ordinati per anione) (a 25°C)

Fluoruri	
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$
CaF_2	$1,5 \cdot 10^{-10}$
LiF	$1,8 \cdot 10^{-3}$
MgF_2	$6,6 \cdot 10^{-9}$
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$

Cloruri	
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$AuCl$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
$CuCl$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Cl_2	$1,4 \cdot 10^{-18}$
$HgCl_2$	$7,5 \cdot 10^{-15}$
$PbCl_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$TlCl$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Bromuri	
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$
$CuBr$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Hg_2Br_2	$5,6 \cdot 10^{-23}$
$HgBr_2$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$PbBr_2$	$6,4 \cdot 10^{-6}$
$TlBr$	$3,7 \cdot 10^{-6}$

Ioduri	
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$
CuI	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Hg_2I_2	$5,3 \cdot 10^{-29}$
HgI_2	$2,6 \cdot 10^{-29}$
PbI_2	$8,3 \cdot 10^{-9}$

Solfuri	
Ag_2S	$5,9 \cdot 10^{-50}$
Al_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Bi_2S_3	$1,4 \cdot 10^{-99}$
CaS	$5,8 \cdot 10^{-8}$
CdS	$1,4 \cdot 10^{-29}$
CoS	$5 \cdot 10^{-21}$
Cu_2S	$2 \cdot 10^{-48}$
CuS	$1,5 \cdot 10^{-36}$
FeS	$1,5 \cdot 10^{-19}$
FeS_2	$4,2 \cdot 10^{-30}$
Fe_2S_3	$1 \cdot 10^{-88}$
HgS	$2,2 \cdot 10^{-52}$
MnS	$4,5 \cdot 10^{-14}$
NiS	$1 \cdot 10^{-21}$
PbS	$8,4 \cdot 10^{-29}$
PoS	$6,2 \cdot 10^{-29}$
Sb_2S_3	$1,7 \cdot 10^{-93}$
SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$
SnS_2	$1 \cdot 10^{-70}$
ZnS	$2,7 \cdot 10^{-25}$

Idrossidi	
$AgOH$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$Cd(OH)_2$	$5,1 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_2$	$5,7 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$
$Cr(OH)_3$	$6,5 \cdot 10^{-31}$
$CuOH$	$2 \cdot 10^{-15}$
$Cu(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
$Fe(OH)_2$	$4,7 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-39}$
$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$
$Hg_2(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-24}$
$Mg(OH)_2$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
$Mn(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$Ni(OH)_2$	$5,3 \cdot 10^{-16}$
$Pb(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-20}$
$Sn(OH)_2$	$5,1 \cdot 10^{-27}$
$Sn(OH)_4$	$1,0 \cdot 10^{-57}$
$Sr(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$Zn(OH)_2$	$7,4 \cdot 10^{-17}$

Carbonati	
Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$
$BaCO_3$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$
$CdCO_3$	$6,0 \cdot 10^{-12}$
$CoCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$FeCO_3$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
Hg_2CO_3	$3,7 \cdot 10^{-15}$
Li_2CO_3	$8,1 \cdot 10^{-4}$
$MgCO_3$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
$MnCO_3$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$PbCO_3$	$6,3 \cdot 10^{-14}$
$SrCO_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$ZnCO_3$	$1,2 \cdot 10^{-10}$

Solfati	
Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$CaSO_4$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
Hg_2SO_4	$8,0 \cdot 10^{-7}$
$HgSO_4$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
Hg_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Tl_2SO_4	$3,6 \cdot 10^{-4}$
$PbSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
$SrSO_4$	$3,4 \cdot 10^{-7}$

Fosfati

Ag_3PO_4	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$
$AlPO_4$	$5{,}8 \cdot 10^{-19}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6{,}0 \cdot 10^{-39}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}1 \cdot 10^{-33}$
$CaHPO_4$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
$Cd_3(PO_4)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-33}$
$Co_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-35}$
$Cu_3(PO_4)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-37}$
$FePO_4$	$9{,}9 \cdot 10^{-29}$
Li_3PO_4	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
$Mg_3(PO_4)_2$	$9{,}9 \cdot 10^{-25}$
$Ni_3(PO_4)_2$	$4{,}7 \cdot 10^{-32}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1 \cdot 10^{-33}$

Cromati e Dicromati

Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2 \cdot 10^{-7}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
$CaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
$PbCrO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-13}$
$SrCrO_4$	$2.0 \cdot 10^{-5}$

Iodati

$AgIO_3$	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$
$Ba(IO_3)_2$	$3{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Ca(IO_3)_2$	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$
$Cu(IO_3)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$Hg(IO_3)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-13}$
$Pb(IO_3)_2$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$

Ossalati

$Ag_2C_2O_4$	$5{,}4 \cdot 10^{-12}$
BaC_2O_4	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$
CdC_2O_4	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
CoC_2O_4	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$
CuC_2O_4	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$
FeC_2O_4	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
$Hg_2C_2O_4$	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$
MgC_2O_4	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
MnC_2O_4	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
PbC_2O_4	$8{,}5 \cdot 10^{-10}$
SrC_2O_4	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$
ZnC_2O_4	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$

Cianuri

$AgCN$	$1{,}2 \cdot 10^{-16}$
$CuCN$	$3{,}2 \cdot 10^{-20}$
$Hg_2(CN)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-40}$
$Hg(CN)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-33}$
$Ni(CN)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-23}$
$Zn(CN)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-12}$

Arseniati

Ag_3AsO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-20}$
$AlAsO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-16}$
$Ca_3(AsO_4)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-19}$
$CrAsO_4$	$7{,}8 \cdot 10^{-21}$
$FeAsO_4$	$5{,}8 \cdot 10^{-21}$
$Mg_3(AsO_4)_2$	$2{,}1 \cdot 10^{-20}$
$Mn_3(AsO_4)_2$	$1{,}9 \cdot 10^{-29}$
$Pb_3(AsO_4)_2$	$4{,}1 \cdot 10^{-36}$
$Sr(AsO_4)_2$	$4{,}1 \cdot 10^{-19}$
$Zn_3(AsO_4)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-27}$

Bromati

$AgBrO_3$	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
$Ba(BrO_3)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$
$KBrO_3$	$7{,}3 \cdot 10^{-2}$
$RbBrO_3$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
$TlBrO_3$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$

Nitriti

$AgNO_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$

Azoturi e Tiocianati

CuN_3	$4{,}5 \cdot 10^{-10}$
$Hg_2(N_3)_2$	$7{,}8 \cdot 10^{-19}$
TlN_3	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
$Pb(N_3)_2$	$5{,}7 \cdot 10^{-19}$
$AgSCN$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$
$CuSCN$	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$
$Pb(SCN)_2$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$
$TlSCN$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$

20.3 Prodotti di solubilità (ordinati per catione) (a 25°C)

$AgOH$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Ag_3AsO_4	$1,1 \cdot 10^{-20}$
$Ag_2C_2O_4$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	$5,9 \cdot 10^{-50}$
Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,4 \cdot 10^{-16}$
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$
$AgBrO_3$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$AgCN$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$
$AgSCN$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$AgIO_3$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
$AgNO_2$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
$AlAsO_4$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
Al_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$AlPO_4$	$5,8 \cdot 10^{-19}$
$AuCl$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$
$Ba(IO_3)_2$	$3,9 \cdot 10^{-9}$
$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$Ba(BrO_3)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaC_2O_4	$1,7 \cdot 10^{-7}$
$BaCO_3$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Bi_2S_3	$1,4 \cdot 10^{-99}$
$Ca(IO_3)_2$	$6,4 \cdot 10^{-6}$
$Ca(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$CaHPO_4$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$Ca_3(AsO_4)_2$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-33}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$
$CaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
CaF_2	$1,5 \cdot 10^{-10}$
CaS	$5,8 \cdot 10^{-8}$
$CaSO_4$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
$Cd(OH)_2$	$5,1 \cdot 10^{-15}$
$Cd_3(PO_4)_2$	$2,5 \cdot 10^{-33}$
CdC_2O_4	$1,4 \cdot 10^{-8}$
$CdCO_3$	$6,0 \cdot 10^{-12}$
CdS	$1,4 \cdot 10^{-29}$
$Co(OH)_2$	$5,7 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$
$Co_3(PO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-35}$
CoC_2O_4	$4,1 \cdot 10^{-8}$
$CoCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
CoS	$5 \cdot 10^{-21}$
$Cr(OH)_3$	$6,5 \cdot 10^{-31}$
$CrAsO_4$	$7,8 \cdot 10^{-21}$
$Cu(IO_3)_2$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$CuOH$	$2 \cdot 10^{-15}$
$Cu(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Cu_2S	$2 \cdot 10^{-48}$
$Cu_3(PO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$CuBr$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
CuC_2O_4	$2,9 \cdot 10^{-8}$
$CuCl$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
$CuCN$	$3,2 \cdot 10^{-20}$
$CuSCN$	$1,7 \cdot 10^{-13}$
$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuI	$1,2 \cdot 10^{-12}$
CuN_3	$4,5 \cdot 10^{-10}$
CuS	$1,5 \cdot 10^{-36}$
$FeAsO_4$	$5,8 \cdot 10^{-21}$
$Fe(OH)_2$	$4,7 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-39}$
$FeCO_3$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
FeC_2O_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$
$FePO_4$	$9,9 \cdot 10^{-29}$
FeS	$1,5 \cdot 10^{-19}$
FeS_2	$4,2 \cdot 10^{-30}$
Fe_2S_3	$1 \cdot 10^{-88}$
$Hg_2(CN)_2$	$5,0 \cdot 10^{-40}$
$Hg(CN)_2$	$3,2 \cdot 10^{-33}$
$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$
$Hg_2(N_3)_2$	$7,8 \cdot 10^{-19}$
$Hg_2(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-24}$
Hg_2Br_2	$5,6 \cdot 10^{-23}$
$Hg_2C_2O_4$	$1,7 \cdot 10^{-13}$
Hg_2Cl_2	$1,4 \cdot 10^{-18}$
Hg_2CO_3	$3,7 \cdot 10^{-15}$
Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
Hg_2I_2	$5,3 \cdot 10^{-29}$
Hg_2SO_4	$8,0 \cdot 10^{-7}$
$HgBr_2$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$HgCl_2$	$7,5 \cdot 10^{-15}$
HgI_2	$2,6 \cdot 10^{-29}$
$Hg(IO_3)_2$	$3,2 \cdot 10^{-13}$
HgS	$2,2 \cdot 10^{-52}$
Hg_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-7}$
$HgSO_4$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
$KBrO_3$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Li_2CO_3	$8,1 \cdot 10^{-4}$
LiF	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Li_3PO_4	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$Mg_3(AsO_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-20}$
$Mg(OH)_2$	$5,4 \cdot 10^{-12}$

$Mg_3(PO_4)_2$	$9,9 \cdot 10^{-25}$	$PbSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
MgC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-6}$	PoS	$6,2 \cdot 10^{-29}$
$MgCO_3$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$RbBrO_3$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
MgF_2	$6,6 \cdot 10^{-9}$	Sb_2S_3	$1,7 \cdot 10^{-93}$
$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$Sn(OH)_2$	$5,1 \cdot 10^{-27}$
$Mn_3(AsO_4)_2$	$1,9 \cdot 10^{-29}$	$Sn(OH)_4$	$1,0 \cdot 10^{-57}$
$Mn(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$
$Mn(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-36}$	SnS_2	$1 \cdot 10^{-70}$
MnC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$Sr(AsO_4)_2$	$4,1 \cdot 10^{-19}$
$MnCO_3$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$Sr(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
MnS	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$Ni(OH)_2$	$5,3 \cdot 10^{-16}$	SrC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-2}$
$Ni_3(PO_4)_2$	$4,7 \cdot 10^{-32}$	$SrCO_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$SrCrO_4$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$Ni(CN)_2$	$3,2 \cdot 10^{-23}$	SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$
NiS	$1 \cdot 10^{-21}$	$SrSO_4$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
$Pb_3(AsO_4)_2$	$4,1 \cdot 10^{-36}$	$TlBr$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$Pb(IO_3)_2$	$3,6 \cdot 10^{-13}$	$TlBrO_3$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$Pb(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$TlCl$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$	TlN_3	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$PbBr_2$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	Tl_2SO_4	$3,6 \cdot 10^{-4}$
PbC_2O_4	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$Zn_3(AsO_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-27}$
$PbCl_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$Zn(OH)_2$	$7,4 \cdot 10^{-17}$
$PbCO_3$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	ZnC_2O_4	$1,3 \cdot 10^{-9}$
$PbCrO_4$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$ZnCO_3$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$Zn(CN)_2$	$7,9 \cdot 10^{-12}$
PbI_2	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
PbS	$8,4 \cdot 10^{-29}$	ZnS	$2,7 \cdot 10^{-25}$

20.4 Costanti di formazione dei complessi (a 25°C)

Equilibrio	k_f
$Ag\,Cl_{(s)} + Cl^{-} \rightarrow AgCl_2^{-}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
$Ag^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow AgCl_2^{-}$	$2,5 \cdot 10^{5}$
$Ag^{+} + 4Cl^{-} \rightarrow AgCl_4^{3-}$	$5 \cdot 10^{6}$
$Ag^{+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ag(EDTA)^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{7}$
$Ag^{+} + 2en \rightarrow Ag(en)_2^{+}$	$5,0 \cdot 10^{7}$
$Ag^{+} + 2Br^{-} \rightarrow AgBr_2^{-}$	$1,3 \cdot 10^{7}$
$Ag^{+} + 4Br^{-} \rightarrow AgBr_4^{3-}$	$8 \cdot 10^{9}$
$Ag^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Ag(CN)_2^{-}$	$2,5 \cdot 10^{20}$
$Ag^{+} + NH_3 \rightarrow AgNH_3^{+}$	$2,1 \cdot 10^{3}$
$Ag^{+} + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^{+}$	$1.6 \cdot 10^{7}$
$Ag^{+} + 4SCN^{-} \rightarrow Ag(SCN)_4^{3-}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
$AgNH_3^{+} + NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^{+}$	$8,3 \cdot 10^{3}$
$Ag^{+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{13}$
$Ag^{+} + 2SCN^{-} \rightarrow Ag(SCN)_2^{-}$	$2,0 \cdot 10^{8}$
$Ag^{+} + 2\,I^{-} \rightarrow [AgI_2]^{-}$	$1.0 \cdot 10^{11}$
$Ag^{+} + 4\,I^{-} \rightarrow [AgI_4]^{3-}$	$1.0 \cdot 10^{14}$
$Ag^{+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ag(C_2O_4)^{-}$	$2.8 \cdot 10^{2}$
$Au^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Au(CN)_2^{-}$	$2,0 \cdot 10^{38}$
$Au^{+} + 2NH_3 \rightarrow Au(NH_3)_2^{+}$	$1,0 \cdot 10^{27}$
$Au^{3+} + 4NH_3 \rightarrow Au(NH_3)_4^{3+}$	$1,0 \cdot 10^{40}$
$Au^{+} + 2SCN^{-} \rightarrow Au(SCN)_2^{-}$	$1,0 \cdot 10^{25}$
$Au^{3+} + 4SCN^{-} \rightarrow Au(SCN)_4^{-}$	$1,0 \cdot 10^{42}$
$Au^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Ag(CN)_2^{-}$	$1,0 \cdot 10^{38}$
$Au^{3+} + 4CN^{-} \rightarrow Au(CN)_4^{-}$	$1,0 \cdot 10^{56}$
$Au^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow AuCl_2^{-}$	$1,0 \cdot 10^{9}$
$Al^{3+} + + EDTA^{4-} \rightarrow Al(EDTA)^{-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$Al^{3+} + 4OH^{-} \rightarrow Al(OH)_4^{-}$	$1,1 \cdot 10^{33}$
$Al^{3+} + 3\,ox^{2-} \rightarrow [Al(ox)_3]^{3-}$	$2.0 \cdot 10^{6}$
$Al^{3+} + 6\,F^{-} \rightarrow [AlF_6]^{3-}$	$6.3 \cdot 10^{20}$
$Al^{3+} + 4\,F^{-} \rightarrow [AlF_4]^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{8}$
$Be^{2+} + 4\,F^{-} \rightarrow [BeF_4]^{2-}$	$1.3 \cdot 10^{13}$
$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ca(EDTA)^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{11}$
$Cd^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow Cd(CN)_4^{2-}$	$5.9 \cdot 10^{18}$
$Cd^{2+} + 4Cl^{-} \rightarrow Cd(Cl)_4^{2-}$	$6.3 \cdot 10^{2}$
$Cd^{2+} + 4I^{-} \rightarrow CdI_4^{2-}$	$2.5 \cdot 10^{6}$
$Cd^{2+} + 4Br^{-} \rightarrow Cd(Br)_4^{2-}$	$6.0 \cdot 10^{3}$
$Cd^{2+} + 3en \rightarrow Cd(en)_3^{2+}$	$1.2 \cdot 10^{12}$
$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cd(NH_3)_4^{2+}$	$1.3 \cdot 10^{7}$
$Cd^{2+} + 6\,NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$2.6 \cdot 10^{5}$
$Cd^{2+} + 4\,SCN^{-} \rightarrow [Cd(SCN)_4]^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{3}$
$Co^{2+} + 3en \rightarrow Co(en)_3^{2+}$	$1.3 \cdot 10^{14}$
$Co^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Co(EDTA)^{2-}$	$2.0\ \ 10^{16}$
$Co^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Co(NH_3)_6^{2+}$	$5.0\ 10^{4}$
$Co^{2+} + 3ox^{2-} \rightarrow Co(ox)_3^{4-}$	$5\ \ 10^{19}$
$Co^{2+} + 4SCN^{-} \rightarrow Co(SCN)_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{3}$
$Co^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	$4.5 \cdot 10^{6}$
$Co^{3+} + 6NH_3 \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+}$	$4.6\ 10^{23}$
$Co^{3+} + EDTA^{4-} \rightarrow Co(EDTA)^{-}$	$1.0\ \ 10^{3}$
$Co^{3+} + 3en \rightarrow Co(en)_3^{3+}$	$4.9\ 10^{48}$
$Co^{3+} + 3ox^{2-} \rightarrow Co(ox)_3^{3-}$	$1\ \ 10^{20}$
$Cr^{3+} + EDTA^{4-} \rightarrow Cr(EDTA)^{-}$	$1.0\ 10^{23}$
$Cr^{3+} + 4OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_4^{-}$	$8 \cdot 10^{29}$
$Cu^{+} + 2\,Cl^{-} \rightarrow [CuCl_2]^{-}$	$3.0 \cdot 10^{5}$
$Cu^{+} + 2\,I^{-} \rightarrow [CuI_2]^{-}$	$8.0 \cdot 10^{8}$
$Cu^{+} + 3Cl^{-} \rightarrow CuCl_3^{2-}$	$5\ 10^{5}$
$Cu^{+} + 2\,Br^{-} \rightarrow [CuBr_2]^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{5}$
$Cu^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Cu(CN)_2^{-}$	$1.0\ 10^{16}$
$Cu^{+} + 3CN^{-} \rightarrow Cu(CN)_3^{2-}$	$4.20\ 10^{28}$
$Cu^{+} + 4CN^{-} \rightarrow Cu(CN)_4^{3-}$	$2.0 \cdot 10^{30}$
$Cu^{+} + 2NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_2^{+}$	$7,2 \cdot 10^{10}$
$Cu^{2+}\ 4\,OH^{-} \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$	$1.3 \cdot 10^{16}$
$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Cu(EDTA)^{2-}$	$5\ 10^{18}$
$Cu^{2+} + 2en \rightarrow Cu(en)_2^{2+}$	$2\ 10^{20}$
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$	$2 \cdot 10^{12}$
$Cu^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow Cu(CN)_4^{2-}$	$1 \cdot 10^{25}$
$Cu^{2+} + 2ox^{2-} \rightarrow Cu(ox)_2^{2-}$	$3\ \ 10^{8}$
$Cu^{2+}\ 2\,SCN^{-} \rightarrow [Cu(SCN)_2]$	$5.6 \cdot 10^{3}$
$Fe^{2+} + 6CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	$1.2\ 10^{24}$
$Fe^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Fe(EDTA)^{2-}$	$2.1\ 10^{14}$
$Fe^{2+} + 3en \rightarrow Fe(en)_3^{2+}$	$5\ 10^{9}$
$Fe^{2+} + 3ox^{2-} \rightarrow Fe(ox)_3^{4-}$	$1.7\ \ 10^{5}$
$Fe^{3+} + 2SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)_2^{+}$	$9.17\ 10^{2}$
$Fe^{3+}\ 3\,SCN^{-} \rightarrow [Fe(SCN)_3]$	$2.0 \cdot 10^{6}$
$Fe^{3+} + 6CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$	$1.0\ \ 10^{42}$
$Fe^{3+} + EDTA^{4-} \rightarrow Fe(EDTA)^{-}$	$1.7\ 10^{24}$
$Fe^{3+} + 3ox^{2-} \rightarrow Fe(ox)_3^{3-}$	$2\ \ 10^{20}$
$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$	$8.9\ 10^{2}$
$Fe^{2+} + 3\,en \rightarrow [Fe(en)_3]^{2+}$	$5.2 \cdot 10^{9}$
$Hg^{2+} + 4SCN^{-} \rightarrow Hg(SCN)_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{21}$
$Hg^{2+} + 4I^{-} \rightarrow HgI_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{30}$
$Hg^{2+} + 4Cl^{-} \rightarrow Hg\,Cl_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{15}$
$Hg^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow Hg(CN)_4^{2-}$	$1.8\ 10^{41}$
$Hg^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Hg(EDTA)^{2-}$	$6.3\ \ 10^{21}$
$Hg^{2+} + 2en \rightarrow Hg(en)_2^{2+}$	$2\ 10^{23}$
$Hg^{2+} + 4I^{-} \rightarrow HgI_4^{4-}$	$6.8\ 10^{29}$
$Hg^{2+} + 4\,Br^{-} \rightarrow [HgBr_4]^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{20}$
$Hg^{2+} + 2ox^{2-} \rightarrow Hg(ox)_2^{2-}$	$9.5 \cdot 10^{6}$
$Hg^{2+} + 4\,NH_3 \rightarrow [Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
$I_{2(aq)} + I^{-} \rightarrow I_3^{-}$	$7,0 \cdot 10^{2}$
$Mg^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow MgEDTA)^{2-}$	$1.3\ \ 10^{9}$
$Mn^{2+} + 3\,en \rightarrow [Mn(en)_3]^{2+}$	$6.5 \cdot 10^{5}$
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_6^{2+}$	$9,0 \cdot 10^{8}$
$Ni^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$	$1.0\ \ 10^{22}$
$Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ni(EDTA)^{2-}$	$3.6\ \ 10^{18}$
$Ni^{2+} + 3en \rightarrow Ni(en)_3^{2+}$	$2\ 10^{23}$
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_6^{2+}$	$2.0.5 \cdot 10^{8}$
$Ni^{2+} + 3ox^{2-} \rightarrow Ni(ox)_3^{4-}$	$3\ \ 10^{8}$
$Pb^{2+} + 3OH^{-} \rightarrow Pb(OH)_3^{-}$	$2.1\ 10^{18}$

Reazione	K
$Pb^{2+} + 3Cl^{-} \rightarrow PbCl_3^{-}$	$2.4\ 10^{1}$
$Pb^{2+} + 4\ Cl^{-} \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$	$2.5 \cdot 10^{15}$
$Pb^{2+} + 4\ Br^{-} \rightarrow [PbBr_4]^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{4}$
$Pb^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Pb(EDTA)^{2-}$	$2\ \ 10^{18}$
$Pb^{2+} + 4I^{-} \rightarrow PbI_4^{2-}$	$3.0\ 10^{4}$
$Pb^{2+} + 3OH^{-} \rightarrow Pb(OH)_3^{-}$	$3.8\ 10^{14}$
$Pb^{2+} + 2ox^{2-} \rightarrow Pb(ox)_2^{2-}$	$3.5\ \ 10^{6}$
$Pb^{2+} + 3S_2O_3^{2-} \rightarrow Pb(S_2O_3)_3^{4-}$	$2.2 \cdot 10^{6}$
$Pt^{2+} + 4Cl^{-} \rightarrow PtCl_4^{2-}$	$1.0\ 10^{16}$
$Pt^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Pt(NH_3)_6^{2+}$	$2 \cdot 10^{35}$
$Sn^{4+} + 6\ F^{-} \rightarrow [SnF_6]^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{25}$
$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{8}$
$Zn^{2+} + 4CN^{-} \rightarrow Zn(CN)_4^{2-}$	$1.0\ \ 10^{17}$
$Zn^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Zn(EDTA)^{2-}$	$2\ \ 10^{16}$
$Zn^{2+} + 3en \rightarrow Zn(en)_3^{2+}$	$1.3\ 10^{14}$
$Zn^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$	$4.6\ 10^{17}$
$Zn^{2+} + 3ox^{2-} \rightarrow Zn(ox)_3^{4-}$	$1.4\ \ 10^{8}$

en = etilendiammina

ox = ossalato ($C_2O_4^{2}$)

EDTA = Etilendiammino tetraacetato

$S_2O_3^{2-}$ = tiosolfato

SCN^{-} = tiocianato

20.5 pk di formazione parziali dei complessi (a 25°C)

Complessi	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	pk_5	pk_6
Acetati						
Cu^{2+}	2,1	1,2				
Pb^{2+}	2,5	1,5	0.5	0,-		
Ammino						
Ag^{+}	3,2	3,8				
Cd^{2+}	2,5	2,1	1,5	1		
Co^{2+}	2,1	1,5	1	0,6		
Co^{3+}	7,3	6,7	6,1	5,6	5,1	4,4
Cu^{2+}	5	4	3	2		
Fe^{2+}	4	3,4	0,-	0,6		
Hg^{2+}	9	8,5	1	1		
Mn^{2+}	0,8	0,5				
Ni^{2+}	3	2	1,5	1	0,-	0,-
Zn^{2+}	2,3	2,4	2,5	2,2		
Bromuri						
Ag^{+}	4	3	1	0,5		
Cd^{2+}	2	1	0,5	0,-		
Hg^{2+}	9	8	2	1		
Cianuri						
Ag^{+}	-	20				
Au^{3+}	-	-	-	56		
Cd^{2+}	5,5	5	4,5	3		
Co^{2+}	-	-	-	-	-	20
Cu^{+}	-	24	3	1		
Cu^{2+}	3	4	5	6		
Fe^{2+}	-	-	-	-	-	30
Fe^{3+}	-	-	-	-	-	40
Hg^{2+}	18	17	4	3		
Ni^{2+}	-	-	-	22		
Zn^{2+}	-	-	17	3		
Cloruri						
Ag^{+}	3	2	0,-	0,-		
Bi^{3+}	2,5	2	1,5	0,5	0,-	0,-
Cd^{2+}	1,5	0,5	0,-	0,-		
Cu^{+}	3	2				
Hg^{2+}	-	13	1,5	1		
Fluoruri						
Al^{3+}	6	5	4	3	1,8	1
Cr^{3+}	5,1	4	3	0,-	0,-	0,-
Fe^{3+}	5,2	4	3	0.-	0,-	0,-
Ti^{4+}	6,5	4				
Zr^{4+}	8,5	7,5	6	5		
Ioduri						
Ag^{+}	-	12	2	1		
Bi^{3+}	-	-	-	-	-	20
Cd^{2+}	2,5	1,5	1	1		
Cu^{+}	-	8,6				
Hg^{2+}	13	11	4	2		
Pb^{2+}	1,5	1,5	0,5	0,5		
Ossalati						

Complessi	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	pk_5	pk_6
Al^{3+}	7	5	3	1	0,-	0,-
Fe^{3+}	9,5	7	4	0,-	0,-	0,-
Hg^{2+}	10	6,5	3			
Tiocianati						
Ag^{+}	-	8	0,-	0,-		
Cu^{2+}	-	-	5	1		
Fe^{3+}	3	2	1	0,-	0,-	0,-
Hg^{2+}	-	18	2	1		

Costanti di Formazione EDTA			
Catione	K_F	**Catione**	K_F
K^{+}	$6.31x10^{0}$	Ce^{3+}	$9.5x10^{15}$
Na^{+}	$4.57\ x10^{1}$	Al^{3+}	$1.3x10^{16}$
Li^{+}	$6.17x10^{2}$	Co^{2+}	$2.0x10^{16}$
Tl^{+}	$3.5x10^{6}$	Cd^{2+}	$2.9x10^{16}$
Ra^{2+}	$1.3x10^{7}$	Zn^{2+}	$3.2x10^{16}$
Ag^{+}	$2.1x10^{7}$	Gd^{3+}	$2.3x10^{17}$
Ba^{2+}	$5.8x10^{7}$	Pb^{2+}	$1.1x10^{18}$
Sr^{2+}	$4.3x10^{8}$	Y^{3+}	$1.2x10^{18}$
Mg^{2+}	$4.9x10^{8}$	Sn^{2+}	$2.0x10^{18}$
Be^{2+}	$1.6x10^{9}$	Pd^{2+}	$3.2x10^{18}$
Ca^{2+}	$5.0x10^{10}$	Ni^{2+}	$4.2x10^{18}$
V^{2+}	$5.0x10^{12}$	Cu^{2+}	$6.3x10^{18}$
Cr^{2+}	$4.0x10^{13}$	Hg^{2+}	$6.3x10^{21}$
Mn^{2+}	$6.2x10^{13}$	Th^{4+}	$1.6x10^{23}$
Fe^{2+}	$2.1x10^{14}$	Fe^{3+}	$1.3x10^{25}$
La+	$3.2x10^{15}$	V^{3+}	$7.9x10^{25}$
VO_2^{+}	$3.5x10^{15}$	Co^{3+}	$2.5x10^{41}$

20.6 Funzioni termodinamiche di formazione ($\Delta H°_f$ - $\Delta G°_f$ - S°)

$\Delta H°_f$ entalpia standard di formazione in kJ/mol (per trasformare i kJ in kcal moltiplicare per 0,239) di una sostanza dai suoi elementi a 25°C

$\Delta G°_f$ energia libera standard di formazione in kJ/mol di una sostanza dai suoi elementi a 25°C.

S° entropia standard di una sostanza in J/K·mol a 25°C. Le entropie degli ioni sono determinate ponendo convenzionalmente pari a zero l'entropia standard dello ione H^+.

Sostanza	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
Afnio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Hf_{(s)}$	0	0	43,56
$Hf_{(g)}$	619,2	576,5	186,892
$HfO_{2(s)}$	-1144,7	-1088,2	59,33
$HfF_{4(s)}$	-1930,5	-1830,4	113
$HfCl_{4(s)}$	-990,35	-901,25	190,8
$HfB_{2(s)}$	-336,0	-332,2	42,7
Alluminio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Al_{(s)}$	0	0	28,33
$Al^{3+}_{(aq)}$	-524,7	-481,2	-321,7
$AlO_{(g)}$	91,2	65,3	218,39
$AlO_2^-{}_{(aq)}$	-930,9	-830,9	-36,8
$Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$	-1502,5	-1305,3	102,9
$Al_2O_{(g)}$	-130	-159	259,35
$Al_2O_{3(s,corindone)}$	-1675,7	-1582,3	50,92
$AlH_{(g)}$	259,24	231,15	187,89
$AlF_{(g)}$	-258,2	-283,7	215,00
$AlCl_{3(s)}$	-704,2	-628,8	110,67
$Al_2Cl_{6(g)}$	-1290,8	-1220,4	490
$AlBr_{3(s)}$	-526,4	-505,0	184,1
$AlF_{3(s)}$	-1504,1	-1425,0	66,44
$AlI_{3(s)}$	-313,8	-300,8	159
$Al_2(SO_4)_{3(s)}$	-3440,84	-3099,94	239,3
$AlNH_4(SO_4)_{2(s)}$	-2352,2	-2038,2	216,3
$AlN_{(s)}$	-318,0	-287,0	20,17
$AlPO_{4(s)}$	-1733,8	-1617,9	90,79
$Al_4C_{3(s)}$	-208,8	-196,2	88,95
$Al_2SiO_{5(s,sillimanite)}$	-2587,76	-2440,99	96,11
$Al_2Si_2O_7{\cdot}2H_2O_{(s)}$,caolinite	-4119,6	-3799,7	205,0
$Al(BH_4)_{3(l)}$	-16,3	145,0	289,1
$Al_6Si_2O_{13(s, mullite)}$	-6816,2	-6432,7	255
Antimonio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
Sb(s)	0	0	45,69
$Sb_{2(g)}$	235,6	187,0	254,92
$Sb_{4(g)}$	205,0	154,8	352
$SbH_{3(g)}$	145,105	147,75	232,78
$SbCl_{3(g)}$	-313,8	-301,2	337,80
$SbCl_{3(s)}$	-382,17	-323,67	184,1
$SbCl_{5(g)}$	-394,34	-334,29	401,94
$Sb_2O_{4(s)}$	-907,5	-795,7	127,2
$Sb_2O_{5(s)}$	-971,9	-829,2	125,1
$Sb_2O_{6(s)}$	-1409,2	-1246,9	250,2

Sostanza	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Sb_4O_{6(s, cubico)}$	-1440,6	-1268,1	220,9
$HSbO_{2(aq)}$	-487,9	-407,5	46,4
$Sb(OH)_{3(aq)}$	-773,6	-644,7	116,3
$SbBr_{3(s)}$	-259,4	-239,3	207,1
$Sb_2S_{3(s)}$	-174,9	-173,6	182,0
$Sb_2S_4^{2-}{}_{(aq)}$	-219,2	-99,5	-52,3
$Sb_2Te_{3(s)}$	-56,5	-55,2	234
$(NH_4)_2Sb_2S_{4(aq)}$	-484,1	-258,0	174,5
Argento	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Ag_{(s)}$	0	0	42,55
$Ag^+_{(aq)}$	105,579	77,107	72,68
$AgBr_{(s)}$	-100,37	-96,90	107,1
$AgBr_{(aq)}$	-15,98	-26,86	155,2
$AgBrO_{3(s)}$	-10,5	71,34	151,9
$AgCl_{(s)}$	-127,068	-109,789	96,2
$AgCl_{(aq)}$	-61,58	-54,12	129,3
$AgClO_{2(s)}$	8,79	75,8	134,56
$AgClO_{3(s)}$	-30,29	64,5	142
$Ag_2CO_{3(s)}$	-506,15	-437,15	167,4
$Ag_2CrO_{4(s)}$	-731,74	-641,76	217,6
$AgF_{(s)}$	-202,9	-148,9	83,7
$AgI_{(s)}$	-61,84	-66,19	115,5
$AgI_{(aq)}$	50,38	25,52	184,1
$AgIO_{3(s)}$	-171,1	-93,7	149,4
$Ag_2O_{(s)}$	-31,05	-11,20	121,3
$Ag_2O_{2(s)}$	-24,3	27,6	117
$Ag_2O_{3(s)}$	33,9	121,4	100
$AgNO_{2(s)}$	-45,06	19,13	128,20
$AgNO_{3(s)}$	-124,39	-33,41	140,92
$AgN_{3(s)}$	308,8	376,2	104,2
$Ag_2S_{(s,\alpha)}$	-32,59	-40,67	144,01
$Ag_2SO_{3(s)}$	-490,8	-411,2	158,2
$Ag_2SO_{4(s)}$	-715,88	-618,41	200,4
$Ag_2Se_{(s)}$	-38	-44,4	150,71
$Ag_2SeO_{3(s)}$	-365,3	-304,1	230,1
$Ag_2SeO_{4(s)}$	-420,5	-334,2	248,5
$Ag_2Te_{(s)}$	-37,2	-43,1	154,8
$AgOH_{(aq)}$	-	-92,0	-
$Ag(OH)_2^-{}_{(aq)}$	-260,2	-	-
$AgCl{\cdot}NH_{3(s)}$	-223,0	-131,7	139,7
$Ag(NH_3)_3Cl_{(s)}$	-397,5	-161,3	237,7
$Ag_2CO_{3(s)}$	-505,8	-436,8	167,4
$Ag(CNS)_2^-{}_{(aq)}$	215,1	-	-

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$AgCl_2^{2-}{}_{(aq)}$	-245,2	-215,4	231,4
$AgBr_2^{-}{}_{(aq)}$	-	-172,4	-
$Ag(CN)_2^{-}$	270,3	305,5	129
$AgNH_3^{+}$		31,68	
$Ag(NH_3)_2^{+}$	-111,29	-17,2	245,2
$AgCN_{(s)}$	146,0	156,9	107,19
$AgCNO_{(s)}$	-95,4	-58,1	121
$AgCNS_{(s)}$	87,9	101,39	131,0
$Ag_2MoO_{4(s)}$	-840,6	-748,0	213
$AgReO_{4(s)}$	-736	-635,5	153,1
Arsenico	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$As_{(s,\alpha)}$	0	0	35,1
$As_{2(g)}$	222,2	171,9	239,4
$As_{4(g)}$	143,9	92,4	314
$As_2O_{5(s)}$	-924,87	-782,3	105,4
$As_4O_{6(s)}$	-1313,94	-1152,43	214,2
$AsH_{3(g)}$	66,44	68,93	222,78
$HAsO_{2(aq)}$	-456,5	-402,66	125,9
$AsO_2^{-}{}_{(aq)}$	-429,03	-349,98	40,6
$H_2AsO_3^{-}{}_{(aq)}$	-714,79	-587,13	110,5
$AsO_2^{-} + H_2O_{(l)}$	"	"	"
$H_3AsO_{3(aq)}$	-742,2	-639,80	195,0
$HAsO_2 + H_2O$	"	"	"
$H_3AsO_{4(aq)}$	-902,5	-766,0	184
$H_2AsO_4^{-}{}_{(aq)}$	-909,56	-753,17	117
$HAsO_4^{2-}{}_{(aq)}$	-906,34	-714,60	-1,7
$AsO_4^{3-}{}_{(aq)}$	-888,14	-648,41	-162,8
$AsI_{3(s)}$	-58,2	-59,4	213,05
$As_2S_{3(s)}$	-169,0	-168,6	163,6
$AsN_{(g)}$	196,27	167,97	225,6
$NH_4H_2SO_{4(s)}$	-1059,8	-832,9	172,05
Azoto	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$N_{2(g)}$	0	0	191,61
$NO_{(g)}$	90,25	86,55	210,761
$N_2O_{(g)}$	82,05	104,20	219,85
$NO_{2(g)}$	33,18	51,31	240,06
$N_2O_{3(g)}$	83,72	139,46	312,28
$N_2O_{4(g)}$	9,16	97,89	304,29
$N_2O_{5(g)}$	11,3	115,1	355,7
$HNO_{3(l)}$	-174,10	-80,71	155,60
$HNO_{2(aq)}$	-119,2	-50,6	135,6
$NO_2^{-}{}_{(aq)}$	-104,6	-32,2	123,0
$HNO_{3(aq)}$	-207,36	-111,25	146,4
$NO_3^{-}{}_{(aq)}$	-205,0	-108,74	146,4
$HN_{3(g)}$	294,1	328,1	238,97
$HN_{3(aq)}$	260,08	321,8	146,0
$N_3^{-}{}_{(aq)}$	275,14	348,2	107,9
$NH_{(g)}$	351,5	345,6	181,23
$NH_{2(g)}$	184,9	194,6	195,00
$NH_{3(g)}$	-46,11	-16,45	192,45
$NH_{3(aq)}$	-80,28	-26,50	111,3
$NH_4^{+}{}_{(aq)}$	-132,51	-79,31	113,4
$NH_4OH_{(l)}$	-361,20	-254,02	165,56

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$NH_4F_{(s)}$	-463,96	-348,68	71,96
$NH_4N_{3(s)}$	115,5	274,2	112,5
$NH_4Cl_{(s)}$	-314,43	-202,87	94,6
$NH_4Br_{(s)}$	-270,83	-175,2	113
$NH_4I_{(s)}$	-201,42	-112,5	117
NH_4HS	-156,9	-50,5	97,5
$(NH_4)_2SO_{4(s)}$	-1180,85	-901,67	220,1
$NH_4HSe_{(s)}$	-133,1	-23,3	96,7
$NH_4NO_{3(s)}$	-365,56	-183,87	151,08
$NH_4ReO_{4(s)}$	-945,6	-774,7	232,6
$NF_{3(g)}$	-124,7	-83,2	260,73
$NOF_{(g)}$	-66,5	-51,0	248,10
$NOCl_{(g)}$	51,71	66,08	261,69
$NO2Cl_{(g)}$	12,6	54,4	272,15
$NOBr_{(g)}$	82,17	82,42	273,66
$N_2H_{4(g)}$	95,40	159,35	238,47
$N_2H_{4(l)}$	50,63	149,34	121,21
$HCN_{(l)}$	108,87	124,97	112,84
$HCN_{(g)}$	135,1	124,7	201,78
$HCN_{(aq)}$	107,1	119,7	124,7
$CN^{-}{}_{(aq)}$	150,6	172,4	94,1
$HCNO_{(aq)}$	-154,39	-117,1	144,8
$CNO^{-}{}_{(aq)}$	-146,0	-97,4	106,7
$HCNS_{(aq)}$	-	97,56	-
$CNS^{-}{}_{(aq)}$	76,44	92,71	144,3
Bario	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Ba_{(s)}$	0	0	62,8
$Ba^{2+}{}_{(aq)}$	-537,64	-560,77	9,6
$BaO_{(s)}$	553,5	-525,1	70,42
$BaCO_{3(s)}$	1216,3	-1137,6	112,1
$BaCO_{3(aq)}$	1214,78	-1088,59	-47,3
$BaF_{2(s)}$	-1207,1	-1156,8	96,36
$BaCl_{2(s)}$	-858,6	-810,4	123,68
$Ba(ClO_2)_{2(s)}$	-680,3	-531,3	197
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O_{(s)}$	-1691,6	-1270,4	393
$BaBr_{2(s)}$	-757,3	-736,8	146
$Ba(BrO_3)_{2(s)}$	-718,18	-544,2	247
$BaI_{2(g)}$	-326	-377	343
$Ba(IO_3)_{2(s)}$	-1027,2	-864,7	249,4
$BaS_{(s)}$	-460	-456	78,2
$BaSO_{4(s)}$	-1473,2	-1362,2	132,2
$BaSeO_{3(s)}$	-1040,6	-968,1	167
$BaSeO_{4(s)}$	-1146,4	-1044,7	176
$Ba(NO_3)_{2(s)}$	-992,07	-796,59	213,8
$BaO \cdot SiO_{2(s)}$	-1623,60	-1540,21	109,6
$BaSiF_{6(s)}$	-2952,2	-2794,0	163
$BaMnO_{4(s)}$	-	-1119,2	-
$BaCrO_{4(s)}$	-1446,0	-1345,22	158,6
$BaMoO_{4(s)}$	-1548	-1439,6	138
$BaTiO_{3(s)}$	-1659,8	-1572,3	107,9
$Ba_2TiO_{4(s)}$	-2243,0	-2132,9	196,6
$BaZrO_{3(s)}$	-1779,5	-1694,5	124,7
$BaSrTiO_{4(s)}$	-2276,1	-2167,7	191,6

Sostanza	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
Berillio	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$Be_{(s)}$	0	0	9,50
$Be^{2+}_{(aq)}$	-382,8	-379,73	-129,7
$BeO_2^{2-}{}_{(aq)}$	-790,8	-640,1	-159
$BeO_{(s)}$	-609,6	-580,3	14,14
$BeH_{(g)}$	316,3	285,8	176,72
$Be(OH)_{2(s,\alpha)}$	-902,5	-815,0	51,9
$BeF_{(g)}$	-174,9	-203,4	205,75
$BeF_{2(s,\alpha)}$	-1026,8	-979,4	53,35
$BeCl_{2(s,\alpha)}$	-490,4	-445,6	82,68
$BeSO_{4(s,\alpha)}$	-1205,20	-1093,80	77,91
$BeSiO_{4(s)}$	-2149,3	-2032,5	64,31
$BeO{\cdot}Al_2O_{3(s)}$ crisoberillo	-2300.8	-2178,5	66,27
$UBe_{13(s)}$	-163	-163	180,3
Bismuto	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
Bi	0	0	56,74
$Bi^{3+}_{(aq)}$	-	82,8	-
$BiO^+_{(aq)}$	-	-146,4	-
$Bi_2O_{3(s)}$	-573,88	-493,7	151,5
$BiOH^{2+}_{(aq)}$	-	-146,4	-
$BiCl_{3(s)}$	-379,1	-315,0	177,0
$BiOCl_{(s)}$	-366,9	-322,1	120,5
$Bi_2S_{3(s)}$	-143,1	-140,6	200,4
$Bi_2Te_{3(s)}$	-77,4	-77,0	260,91
$BiCl_4^-{}_{(aq)}$	-	-481,5	-
$BiCl_6^{3-}{}_{(aq)}$	-	-764,74	-
$BiBr_4^-{}_{(aq)}$	-	-377-4	-
$BiI_4^-{}_{(aq)}$	-	-208,8	-
Boro	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$B_{(s)}$	0	0	5,86
$BO_2^-{}_{(aq)}$	-772,37	-678,89	-37,2
$BO_{2(g)}$	-300,4	-305,9	229,56
$BO_{(g)}$	25	-4	203,54
$BH_{(g)}$	449,61	419,60	171,86
$BH_4^-{}_{(aq)}$	48,16	114,35	110,5
$B_2H_{6(g)}$	35,6	86,7	232,11
$HBO_{2(s,monoclino)}$	-794,25	-723,4	38
$HBO_{2(s,ortorombico)}$	-788,77	-721,7	50
$H_3BO_{3(s)}$	-1094,33	-968,92	88,83
$H_3BO_{3(aq)}$	-1072,32	-968,75	162,3
$B(OH)_4^-{}_{(aq)}$	-1344,03	-1153,17	102,5
$BO_2^- + 2H_2O$	"	"	"
$H_2B_4O_{7(aq)}$		-2719,9	
$HB_4O_7^-{}_{(aq)}$		-2685,1	
$B_4O_7^{2-}{}_{(aq)}$		-2604,64	
$BF_4^-{}_{(aq)}$	-1574,9	-1486,9	180
$B_2O_{3(s)}$	-1272,77	-1193,65	53,97
$BF_{3(g)}$	-1137,00	-1120,33	254,12
$BN_{(s)}$	-254,4	-228,4	14,81
$B_4C_{(s)}$	-71	-71	27,11
Bromo	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$Br_{2(l)}$	0	0	152,231

Sostanza	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$Br_{2(g)}$	30,907	3,110	245,463
$Br_{2(aq)}$	-2,59	3,93	130,5
$Br^-{}_{(aq)}$	-121,55	-103,96	82,4
$BrO^-{}_{(aq)}$	-94,1	-33,4	42
$HBrO_{(aq)}$	-113,0	-82,4	142
$BrO_3^-{}_{(aq)}$	-67,07	18,60	161,71
$BrO_4^-{}_{(aq)}$	13,0	118,1	199,6
$HBr_{(g)}$	-36,40	-53,45	198,695
$BrO_{(g)}$	125,77	108,22	237,55
$BrF_{(g)}$	-93,85	-109,18	228,97
$BrF_{3(g)}$	-255,60	-229,43	292,53
$BrF_{5(g)}$	-428,9	-350,6	320,19
Cadmio	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$Cd_{(s,\gamma)}$	0	0	51,76
$Cd^{2+}_{(aq)}$	-75,90	-77,612	-73,2
$CdO_{(s)}$	-258,2	-228,2	54,8
$CdO_2^{2-}{}_{(aq)}$	-	-284,4	-
$CdOH^+_{(aq)}$	-	-261,1	-
$HCdO_2^-{}_{(aq)}$	-	-363,5	-
$Cd(OH)_{2(s)}$	-560,7	-473,6	96
$Cd(OH)_3^-{}_{(aq)}$	-	-600,7	-
$HCdO_2^- + H_2O$	"	"	"
$Cd(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}$	-	-758,4	-
$CdO_2^- + 2H_2O$	"	"	"
$CdF_{2(s)}$	-700,4	-647,7	77,4
$CdCl_{2(s)}$	-391,50	-343,93	115,27
$CdBr_{2(s)}$	-316,18	-296,31	137,2
$CdI_{2(s)}$	-203,3	-201,38	161,1
$Cd(IO_3)_{2(s)}$	-	-377,01	-
$CdS_{(s)}$	-161,9	-156,5	64,9
$CdSO_{4(s)}$	-933,28	-822,72	123,039
$CdSeO_{3(s)}$	-575,3	-497,8	142,3
$CdSeO_{4(s)}$	-633,0	-531,7	164,4
$CdTe_{(s)}$	-92,5	-92,0	100
$CdSb_{(s)}$	-14,39	-13,01	92,9
$CdCO_{3(s)}$	-750,6	-669,4	92,5
$CdI_4^{2-}{}_{(aq)}$	-341,8	-315,9	326
$CdCl_3^-{}_{(aq)}$	-561,1	-487,0	202,9
$Cd(N_3)_4^{2-}$	-	1295,2	-
$Cd(CN)_4^{2-}$	428,0	507,6	322
Calcio	ΔH°$_f$	ΔG°$_f$	S°
$Ca_{(s)}$	0	0	41,42
$Ca_{(g)}$	178,2	144,3	154,884
$Ca^{2+}_{(aq)}$	-542,83	-553,58	-53,1
$CaO_{(s)}$	-635,09	-604,03	39,75
$Ca(OH)_{2(s)}$	-986,09	-898,49	83,39
$Ca(OH)_{2(aq)}$	-1002,82	-868,07	-74,5
$CaOH^+_{(aq)}$	-	-718,4	-
$CaCO_{3(s,\ calcite)}$	-1206,92	-1128,79	92,9
$CaCO_{3(s,\ aragonite)}$	-1207,13	-1127,75	88,7
$CaCO_{3(aq)}$	-1219,97	-1081,39	-110,0
$CaF_{2(s)}$	-1219,6	-1167,3	68,87
$CaF_{2(aq)}$	-1208,09	-1111,15	-80,8

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$CaCl_{2(s)}$	-795,8	-748,1	104,6
$CaBr_{2(s)}$	-682,8	-663,6	130
$CaI_{2(s)}$	-533,5	-528,9	142
$Ca(IO_3)_{2(s)}$	-1002,5	-839,2	230
CaS(s)	-482,4	-477,4	56,5
$CaC_{2(s)}$	-59,8	-64,9	69,96
$CaSO_{4(s,\ anidrite)}$	-1434,11	-1321,79	106,7
$CaSO_{4(aq)}$	-1452,10	-1298,10	-33,1
$CaSe_{(s)}$	-368,2	-363,2	67
$Ca(NO_3)_{2(s)}$	-938,39	-743,07	193,3
$Ca_2P_2O_{7(s)}$	-3338,8	-3132,0	189,24
$Ca_3(PO_4)_{2(s)}$	-4120,8	-3884,7	236,0
$CaHPO_{4(s)}$	-1814,39	-1681,18	111,38
$Ca_3(AsO_4)_{2(s)}$	-3298,7	-3063,0	226
$Ca_2Fe(CN)_{6(aq)}$	-	-441,7	-
$CaMoO_{4(s)}$	-1541,4	-1434,6	122,6
$CaWO_{4(s)}$	-1645,15	-1538,43	126,40
$CaZrO_{3(s)}$	-1766,9	-1681,1	100,08
$CaMg(CO_3)_{2(s,\ dolomite)}$	-2326,3	-2163,4	155,18
Carbonio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$C_{(s,\ grafite)}$	0	0	5,740
$C_{(s,\ diamante)}$	1,895	2,900	2,377
$CO_{(g)}$	-110,525	-137,168	197,674
$CO_{(aq)}$	-120,96	-119,90	104,6
$CO_{2(g)}$	-393,51	-394,36	213,74
$CO_{2(aq)}$	-413,80	-358,98	117,6
$CCl_{4(l)}$	-135,44	-65,21	216,40
$CCl_{4(g)}$	-102,9	-60,59	309,85
$CS_{2(l)}$	89,70	65,27	151,34
$CO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	-677,14	-527,821	-56,9
$HCO_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-691,99	-586,77	91,2
$H_2CO_{3(aq)}$	-699,65	-623,08	187,4
$CO_{2(aq)} + H_2O$	"	"	"
$CF_{4(g)}$	-925	-879	261,61
$HCN_{(l)}$	108,87	124,97	112,84
$HCN_{(g)}$	135,1	124,7	201,78
$HCN_{(aq)}$	107,1	119,7	124,7
$CN^-{}_{(aq)}$	150,6	172,4	94,1
$HCNO_{(aq)}$	-154,39	-117,1	144,8
$CNO^-{}_{(aq)}$	-146,0	-97,4	106,7
$HCNS_{(aq)}$	-	97,56	-
$CNS^-{}_{(aq)}$	76,44	92,71	144,3
Cerio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Ce_{(s)}$	0	0	72,0
$Ce^{3+}{}_{(aq)}$	-696,2	-672,0	-205
$Ce^{4+}{}_{(aq)}$	-537,2	-503,8	-301
$CeO_{2(s)}$	-1088,7	-1024,6	62,30
$Ce_2O_{3(s)}$	-1796,2	-1706,2	150,6
$CeH_{2(s)}$	-205	-163	55,6
Cesio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Cs_{(s)}$	0	0	85,23
$Cs^+{}_{(aq)}$	-258,28	-292,02	133,05

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Cs_2O_{(s)}$	-345,77	-308,14	146,86
$CsF_{(s)}$	-553,5	-525,5	92,80
$CsCl_{(s)}$	-443,04	-414,53	101,17
$CsClO_{3(s)}$	-411,7	-307,9	156,1
$CsClO_{4(s)}$	-443,09	-314,26	175,06
$CsBr_{(s)}$	-405,81	-391,41	113,05
$CsI_{(s)}$	-346,60	-340,58	123,05
$Cs_2SO_{4(s)}$	-1443,02	-1323,58	211,92
$CsNO_{3(s)}$	-505,97	-406,54	155,2
$CsBO_{2(s)}$	-972,4	-915,1	104,35
$CsBCl_{4(s)}$	-941,8	-826,7	151,0
$CsCuCl_{3(s)}$	-698,7	-627,1	213,38
$CsReO_{4(s)}$	-1103,7	-1005,8	205,0
$Cs_2UO_{4(s)}$	-1928,8	-1806,2	219,66
Cloro	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Cl_{2(g)}$	0	0	223,066
$Cl^-{}_{(aq)}$	-167,159	-131,228	56,5
$HCl_{(aq)}$	-167,159	-131,228	56,5
$HCl_{(g)}$	-92,307	-95,299	186,908
$HClO_{(aq)}$	-120,9	-79,9	142
$ClO^-{}_{(aq)}$	-107,1	-36,8	42
$HClO_{2(aq)}$	-51,9	5,9	188,3
$ClO_2{}^-{}_{(aq)}$	-66,5	17,2	101,3
$ClO_3{}^-{}_{(aq)}$	-103,97	-7,95	162,3
$ClO_4{}^-{}_{(aq)}$	129,33	-8,52	182,0
$ClO_{(g)}$	101,84	98,11	226,63
$ClO_{2(g)}$	102,5	120,5	256,84
$ClO_{2(aq)}$	74,9	120,1	164,8
$Cl_2O_{(g)}$	80,3	97,9	266,21
$ClF_{(g)}$	-54,48	-55,94	217,89
$ClF_{3(g)}$	-163,2	-123,0	281,61
Cobalto	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Co_{(s,\alpha)}$	0	0	30,04
$Co^{2+}{}_{(aq)}$	-58,2	-54,4	-113
$Co^{3+}{}_{(aq)}$	92	134	-305
$CoO_{(s)}$	-237,94	-214,20	52,97
$Co_3O_{4(s)}$	-891	-774	102,5
$Co(OH)_{2(s,blu)}$	-	-450,1	-
$Co(OH)_{2(aq)}$	-	-421,7	-
$HCoO_2{}^-{}_{(aq)}$		-407,5	
$CoF_{2(s)}$	-692,0	-647,2	81,96
$CoCl_{2(s)}$	-312,5	-269,8	109,16
$CoSO_{4(s)}$	-888,3	-782,3	118,0
$Co(NH_3)_6(NO_3)_{3(s)}$	-1282,0	-524,5	448
$Co(NH_3)_6(ClO_4)_{3(s)}$	-1034,7	-221,1	615
$Co(NH_3)_4{}^{2+}{}_{(aq)}$	-	-189,3	-
$Co(NH_3)_6{}^{3+}{}_{(aq)}$	-584,9	-157,0	146
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}{}_{(aq)}$	-628,0	-291,7	341,4
$Co(NH_3)_6Cl^{2+}{}_{(aq)}$	-770,3	-280,0	117
Cromo	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Cr_{(s)}$	0	0	23,77
$CrO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-881,15	-727,75	50,21
$HCrO_4{}^-{}_{(aq)}$	-878,2	-764,7	184,1

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$	-1490,3	-1301,1	261,9
$Cr_2O_{3(s)}$	-1139,7	-1058,1	81,2
$Cr_3C_{2(s)}$	-80,8	-81,6	85,44
$Tl_2CrO_{4(s)}$	-944,7	-861,4	282,4
$Ag_2CrO_{4(s)}$	-731,74	-641,76	217,6
$FeCr_2O_{4(s)}$	-1444,7	-1343,8	146,0
Deuterio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$D_{2(g)}$	0	0	144,960
$D_2O_{(g)}$	-249,199	-234,535	198,339
$D_2O_{(l)}$	-249,600	-243,439	75,94
Disprosio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Dy_{(s)}$	0	0	74,77
$Dy^{3+}{}_{(aq)}$	-699	-665	-231,0
$Dy_2O_{3(s)}$	-1863,1	-1771,5	149,8
$DyC_{2(g)}$	862,3	808,3	268
Erbio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Er_{(s)}$	0	0	73,18
$Er^{3+}{}_{(aq)}$	-705,4	-669,1	-244,3
$Er_2O_{3(s)}$	-1897,9	-1808,7	155,6
$ErC_{2(g)}$	578,2	524,6	264
Europio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Eu_{(s)}$	0	0	77,78
$Eu^{2+}{}_{(aq)}$	-527	-540,2	-8
$Eu^{3+}{}_{(aq)}$	-605,0	-574,1	-222
$EuO_{(s)}$	-592,0	-556,9	63
$Eu_2O_{3(s,monoclino)}$	-1651,4	-1556,8	146
Ferro	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Fe_{(s)}$	0	0	27,28
$Fe^{2+}{}_{(aq)}$	-89,1	-78,90	-137,7
$Fe^{3+}{}_{(aq)}$	-48,5	-4,7	-315,9
$Fe_3O_{4(s,magnetite)}$	-1118,4	-1015,4	146,4
$Fe_2O_{3(s,ematite)}$	-824,2	-742,2	87,40
$Fe(OH)_{2(s)}$	-569,0	-486,5	88
$HFeO_2^-{}_{(aq)}$	-	-377,7	-
$FeO_2^{2-}{}_{(aq)}$	-	-295,3	-
$Fe(OH)_{3(s)}$	-823,0	-696,5	106,7
$Fe(OH)_{3(aq)}$	-	-659,3	
$Fe(OH)_3^-{}_{(aq)}$	-	-614,9	-
$HFeO_2^- + H_2O$	-	"	-
$Fe(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}$	-	-769,7	-
$FeO_2^{2-} + 2H_2O$	-	"	-
$FeS_{(s,\alpha)}$	-100,0	-100,4	60,29
$FeS_{2(s,pirite)}$	-178,2	-166,9	52,93
$FeF_{2(s)}$	-711,3	-668,6	86,99
$FeCl_{2(s)}$	-341,79	-302,30	117,95
$FeCl_{3(s)}$	-399,49	-344,00	142,3
$FeBr_{2(s)}$	-249,8	-238,1	140,6
$FeSO_{4(s)}$	-928,4	-820,8	107,5
$FeAsS_{(s)}$	-42	-50	121
$FeCO_{3(s,siderite)}$	-740,57	-666,67	92,9
FeMoO4(s)	-1075	-975	129,3
$Fe_2SiO_{4(s)}$	-1479,9	-1379,0	145,2
$ZnFe_2O_{4(s)}$	-1169,4	-1063,5	151,67

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$CuFeO_{2(s)}$	-532,6	-479,9	88,7
$CuFe_2O_{4(s)}$	-965,21	-858,74	141,0
$FeWO_{4(s)}$	-1155	-1054	131,8
$Fe(CN)_6^{3-}{}_{(aq)}$	561,9	729,4	270,3
$Fe(CN)_6^{4-}{}_{(aq)}$	455,6	695,08	95,0
$Fe(SO_4)_2^-{}_{(aq)}$	-	-1524,5	-
Fluoro	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$F_{2(g)}$	0	0	202,78
$F^-{}_{(aq)}$	-332,63	-278,79	-13,8
$HF_{(g)}$	-271,1	-273,2	173,779
$HF_{(aq)}$	-320,08	-296,82	88,7
$F_2O_{(g)}$	24,7	41,9	247,43
Fosforo	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$P_{(s,bianco)}$	0	0	41,09
$P_{4(g)}$	58,91	24,44	279,98
$PH_{3(g)}$	5,4	13,4	210,23
$PH_{3(aq)}$	-9,50	25,36	120,1
$PH_4OH_{(aq)}$	-295,35	-211,78	190,0
$PH_{3(aq)} + H_2O$	"	"	"
$PH_4^+{}_{(aq)}$	-	92,1	-
$PCl_{3(l)}$	-319,7	-272,3	217,18
$PCl_{3(g)}$	-287,0	-267,8	311,78
$PN_{(g)}$	109,87	87,72	211,19
$PF_{3(g)}$	-918,8	-897,5	273,24
$PCl_{5(g)}$	-374,9	-305,0	364,58
$H_3PO_{4(aq)}$	-1288,34	-1142,54	158,2
$H_2PO_4^-{}_{(aq)}$	-1296,29	-1130,28	90,4
$HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$	-1292,14	-1089,15	33,5
$PO_4^{3-}{}_{(aq)}$	-1277,4	-1018,7	-222
$H_4P_2O_{7(aq)}$	-2268,6	-2032,0	268
$H_3P_2O_7^-{}_{(aq)}$	-2276,5	-2032,2	213
$H_2P_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$	-2278,6	-2010,2	163
$HP_2O_7^{3-}{}_{(aq)}$	-2274,8	-1972,2	46
$P_2O_7^{4-}{}_{(aq)}$	-2271,1	-1919,0	-117
$P_4O_{10(s,esagonale)}$	-2984,0	-2697,7	228,86
Gadolinio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Gd_{(s)}$	0	0	68,07
$Gd^{3+}{}_{(aq)}$	-686	-661	-205,9
Gallio	**ΔH°f**	**ΔG°f**	**S°**
$Ga_{(s)}$	0	0	40,88
$Ga^{2+}{}_{(aq)}$	-	-88	-
$Ga^{3+}{}_{(aq)}$	-211,7	-159,0	-331
$GaO_{(g)}$	279,5	253,5	231,1
$Ga_2O_{3(s,\beta)}$	-1089,1	-998,3	84,98
$Ga(OH)_{3(s)}$	-964,4	-831,3	100
$H_2GaO_3^-{}_{(aq)}$	-	-745	-
$HGaO_3^{2-}{}_{(aq)}$	-	-686	-
$GaOH^{2+}{}_{(aq)}$	-	-380,3	-
$GaF_{3(s)}$	-1163	-1085,3	84
$GaCl_{3(s)}$	-524,7	-454,8	142
$GaBr_{3(s)}$	-386,6	-359,8	180
$GaAs_{(s)}$	-71	-67,8	64,18
$GaSb_{(s)}$	-41,8	-38,9	76,07

Sostanza	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$GaBr_{4}^{-}{}_{(aq)}$	-661,9	-550,2	36,0
Germanio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Ge_{(s)}$	0	0	31,09
$Ge_{(g)}$	376,6	335,9	167,900
$GeO_{(s, brown)}$	-261,9	-237,2	50
$GeO_{2(s,esagonale)}$	-551,0	-497,0	55,27
$GeH_{4(g)}$	90,8	113,4	217,13
$GeCl_{4(l)}$	-531,8	-462,7	245,6
$GeCl_{4(g)}$	-495,8	-457,3	347,72
$GeBr_{2(g)}$	-62,8	-106,7	331,1
$GeBr_{4(l)}$	-347,7	-331,4	280,7
$GeBr_{4(g)}$	-300,0	-318,0	396,17
$GeI_{2(s)}$	-88	-84	134
$GeI_{4(s)}$	-141,8	-144,3	271,1
$GeS_{(s)}$	-69,0	-71,5	71
$GeS_{(g)}$	92	42	234
$GeP_{(s)}$	-21	-17	63
Idrogeno	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$H_{2(g)}$	0	0	130,684
$H^{+}{}_{(aq)}$	0	0	0
$H_2O_{(l)}$	-285,830	-237,129	69,91
$H_2O_{(g)}$	-241,818	-228,572	188,825
$H_2O_{2(l)}$	-187,78	-120,35	109,6
$H_2O_{2(g)}$	-136,31	-105,57	232,7
$H_2O_{2(aq)}$	-191,17	-134,03	143,9
$OH_{(g)}$	38,95	34,23	183,745
$OH^{-}{}_{(aq)}$	-229,994	-157,244	-10,75
Indio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$In_{(s)}$	0	0	57,82
$In_{(g)}$	243,30	208,71	173,79
$In^{+}{}_{(aq)}$	-	-12,1	-
$In^{2+}{}_{(aq)}$	-	-50,7	-
$In^{3+}{}_{(aq)}$	-105	-98,0	-151
$In_2O_{3(s)}$	-925,79	-830,68	104,2
$In(OH)_{2}^{+}{}_{(aq)}$	-619	-525,0	25
$InOH^{2+}{}_{(aq)}$	-370,3	-313,0	-88
$In_2S_{3(s)}$	-427	-412,5	163,6
$In_2(SO_4)_{3(s)}$	-2787	-2439	272
$InP_{(s)}$	-88,7	-77,0	59,8
$InAs_{(s)}$	-58,6	-53,6	75,7
$InSb_{(s)}$	-30,5	-25,5	86,2
Iodio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$I_{2(s)}$	0	0	116,135
$I_{2(g)}$	62,438	19,327	260,69
$I_{2(aq)}$	22,6	16,40	137,2
$I^{-}{}_{(aq)}$	-55,19	-51,57	111,3
$I_{3}^{-}{}_{(aq)}$	-51,5	-51,4	239,3
$HI_{(g)}$	26,48	1,70	206,59
$HIO_{(aq)}$	-138,1	-99,1	95,4
$IO^{-}{}_{(aq)}$	-107,5	-38,5	-5,4
$HIO_{3(aq)}$	-211,3	-132,6	166,9
$IO_{3}^{-}{}_{(aq)}$	-221,3	-128,0	118,4
$IO_{4}^{-}{}_{(aq)}$	-151,5	-58,5	222

Sostanza	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$IF_{(g)}$	-96,65	-118,51	236,17
$IBr_{(g)}$	40,84	3,69	258,773
$ICl_{(g)}$	17,78	-5,46	247,551
$ICl_{3(s)}$	-89,5	-22,29	167,4
Iridio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Ir_{(s)}$	0	0	35,48
$Ir_{(g)}$	665,3	617,9	193,578
$IrF_{6(s)}$	-579,65	-461,56	247,7
Itterbio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Yb_{(s)}$	0	0	59,87
$Yb_{(g)}$	152,3	118,4	173,126
$Yb^{2+}{}_{(aq)}$	-	-527	-
$Yb^{3+}{}_{(aq)}$	-674,5	-644,0	-238
$Yb_2O_{3(s)}$	-1814,6	-1726,7	133,1
Ittrio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Y_{(s)}$	0	0	44,43
$Y_{(g)}$	421,3	381,1	179,48
$Y^{3+}{}_{(aq)}$	-723,4	-693,8	-251
$Y_2O_{3(s)}$	-1905,31	-1816,60	99,08
$YH_{3(s)}$	-267,8	-208,7	41,92
$YF_{3(s)}$	-1718,8	-1644,7	100
$Y_2(SO_4)_{3(s)}$	-	-3626,5	-
$YC_{2(s)}$	-109	-109	54
$Y(ReO_4)_{3(s)}$	-2936,7	-2633,2	368
$Y(SO_4)_{2}^{-}{}_{(aq)}$	-2518,8	-2201,5	-71
Lantanio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$La_{(s)}$	0	0	56,9
$La_{(g)}$	431,0	393,56	182,377
$La^{3+}{}_{(aq)}$	-707,1	-683,7	-217,6
$La_2O_{3(s)}$	-1793,7	-1705,8	127,32
$La(IO_3)_{2(s)}$	-1397	-1131,2	259
$La_2(SeO_3)_{3(s)}$	-2879,43	-2633,7	339
$La_2Te_{3(s)}$	-724	-714,6	231,63
Litio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Li_{(s)}$	0	0	29,12
$Li_{(g)}$	159,37	126,66	138,77
$Li^{+}{}_{(aq)}$	-278,49	-293,31	13,4
$Li_2O_{(s)}$	-597,94	-561,18	37,57
$LiH_{(s)}$	-90,54	-68,35	20,008
$LiOH_{(s)}$	-484,93	-438,95	42,80
$LiF_{(s)}$	-615,97	-587,71	35,65
$LiCl_{(s)}$	-408,61	-384,37	59,33
$LiBr_{(s)}$	-351,213	-342,00	74,27
$LiI_{(s)}$	-270,41	-270,29	86,78
$Li_2SO_{4(s)}$	-1436,49	-1321,70	115,1
$Li_3N_{(s)}$	-164,4	-128,4	62,59
$LiNO_{3(s)}$	-372,4	-302,0	96
$Li_2CO_{3(s)}$	-1215,9	-1132,06	90,37
$Li_2SiO_{3(s)}$	-1648,1	-1557,2	79,83
$LiBO_{2(s)}$	-1032,2	-976,1	51,5
$LiAlO_{2(s)}$	-1193,32	-1131,3	53,346
$Li_3AlF_{6(s)}$	-3367,7	-3207,8	187,86
$Li_2MoO_{4(s)}$	-1520,30	-1409,5	126

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$LiNbO_{3(s)}$	-	-1266,0	-
$Li_2TiO_{3(s)}$	-1670,7	-1579,8	91,76
$LiUO_2AsO_4$	-	-2002,8	-
Lutezio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Lu_{(s)}$	0	0	50,96
$Lu_{(g)}$	427,6	387,8	184,800
$Lu^{3+}_{(aq)}$	-665	-628	-264
$Lu_2O_{3(s)}$	-1878,2	-1789,0	109,96
Magnesio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Mg_{(s)}$	0	0	32,68
$Mg_{(g)}$	147,70	113,10	148,650
$Mg^{2+}_{(aq)}$	-466,85	-454,8	-138,1
$MgO_{(s)}$	-601,70	-569,43	26,94
$MgH_{2(s)}$	-75,3	-35,9	31,09
$Mg(OH)_{2(s)}$	-924,54	-833,51	63,18
$MgOH^+_{(aq)}$	-	-626,7	-
MgF2(s)	-1123,4	-1070,2	57,24
$MgCl_{2(s)}$	-641,32	-592,79	89,62
$MgBr_{2(s)}$	-524,3	-503,8	117,2
$MgI_{2(s)}$	-364,0	-358,2	129,7
$MgS_{(s)}$	-346,0	-341,8	50,33
$MgSO_{3(s)}$	-1008,3	-923,8	87,9
$MgSO_{4(s)}$	-1284,9	-1170,6	91,6
$Mg(NO_3)_{2(s)}$	-790,65	-589,4	164,0
$Mg_3(PO_4)_{2(s)}$	-3780,7	-3538,7	189,20
$MgCO_{3(s,magnesite)}$	-1095,8	-1012,1	65,7
$MgSiO_{3(s)}$	-1549,00	-1462,09	67,74
$Mg_2SiO_{4(s)}$	-2174,0	-2055,1	95,14
$Mg_2Ge_{(s)}$	-108,8	-105,9	86,48
$MgO \cdot Al_2O_{3(s,spinello)}$	-2299,9	-2175,2	80,63
$MgCd_{(s)}$	-16,07	-15,52	82,68
$MgFe_2O_{4(s)}$	-1428,4	-1317,1	123,8
$MgCr_2O_{4(s)}$	-1783,6	-1668,9	106,02
$MgMoO_{4(s)}$	-1400,85	-1295,68	118,8
$MgWO_{4(s)}$	-1532,6	-1420,8	101,17
$MgV_2O_{6(s)}$	-2201,58	-2039,31	160,7
$MgV_2O_{7(s)}$	-2835,92	-2645,18	200,4
$MgTiO_{3(s)}$	-1572,8	-1484,4	74,56
$Mg_2TiO_{4(s)}$	-2165,2	-2046,7	109,33
$MgUO_{4(s)}$	-1857,3	-1749,7	131,8
Manganese	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Mn_{(s,\alpha)}$	0	0	32,01
$Mn_{(g)}$	280,7	238,5	173,70
$Mn^{2+}_{(aq)}$	-220,75	-228,1	-73,6
$MnO_{(s)}$	-385,22	-362,90	59,71
$MnO_{2(s)}$	-520,03	-465,14	53,05
$Mn_2O_{3(s)}$	-959,0	-881,1	110,5
$Mn_3O_{4(s)}$	-1387,8	-1283,2	155,6
$MnO_4^-{}_{(aq)}$	-541,4	-447,2	191,2
$MnO_4^{2-}{}_{(aq)}$	-653	-500,7	59
$Mn(OH)_{2(s)}$	-695,4	-615,0	99,2
$MnOH^+_{(aq)}$	-450,6	-405,0	-17
$MnCl_{2(s)}$	-481,29	-440,50	118,24

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Mn(IO_3)_{2(s)}$	-669	-520,4	264
$MnS_{(s,verde)}$	-214,2	-218,4	78,2
$MnSO_{4(s)}$	-1065,25	-957,36	112,1
$MnSe_{(s)}$	-106,7	-111,7	90,8
$MnCO_{3(s)}$	-894,1	-816,7	85,8
$MnSiO_{3(s)}$	-1320,9	-1240,5	89,1
$Mn_2SiO_{4(s)}$	-1730,5	-1632,1	163,2
$Mn(OH)_3^-{}_{(aq)}$	-	-744,2	-
$MnCl_3^-{}_{(aq)}$	-	-620,0	-
Mercurio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Hg_{(l)}$	0	0	76,02
$Hg_{(g)}$	61,317	31,820	174,96
$Hg_{(aq)}$	37,7	39,3	71
$Hg^{2+}_{(aq)}$	171,1	164,40	-32,2
$Hg_2^{2+}{}_{(aq)}$	172,4	153,52	84,5
$HgO_{(s,ortorombico)}$	-90,83	-58,539	70,29
$Hg(OH)_{2(aq)}$	-355,2	-274,8	142
$HgOH^+_{(aq)}$	-84,5	-52,3	71
$HHgO_2^-{}_{(aq)}$	-	-190,3	-
$HgCl_{2(s)}$	-224,3	-178,6	146,0
$HgCl_{2(aq)}$	-216,3	-173,2	155
$Hg_2Cl_{2(s)}$	-265,22	-210,745	192,5
$HgBr_{2(s)}$	-170,7	-153,1	172
$HgBr_{2(aq)}$	-160,7	-143,1	172
$HgI_{2(s)}$	-105,4	-101,7	180
$HgI_{2(g)}$	-17,2	-59,9	336,13
$HgI_{2(aq)}$	-79,5	-75,3	176
$HgS_{(s)}$	-58,2	-50,6	82,4
$Hg_2SO_{4(s)}$	-743,12	-625,815	200,66
$Hg_2(N_3)_{2(s)}$	594,1	746,5	205
$Hg_2CO_{3(s)}$	-553,5	-468,1	180
$Hg(CNS)_4^{2-}{}_{(aq)}$	326,4	411,4	456
$HgI_4^{2-}{}_{(aq)}$	-235,1	-211,7	360
$HgBr_4^{2-}{}_{(aq)}$	-431,0	-371,1	310
$HgCl_4^{2-}{}_{(aq)}$	-544,0	-446,8	293
$Hg(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)}$	-282,8	-51,7	335
$Hg(CN)_4^{2-}{}_{(aq)}$	526,3	618,15	305
Molibdeno	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Mo_{(s)}$	0	0	28,66
$Mo_{(g)}$	658,1	612,5	181,950
$MoO_{2(s)}$	-588,94	-533,01	46,28
$MoO_{3(s)}$	-745,09	-667,97	77,74
$MoO_4^{2-}{}_{(aq)}$	-997,9	-836,3	27,2
$MoS_{2(s)}$	-235,1	-225,9	62,59
Neodimio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Nd_{(s)}$	0	0	71,5
$Nd_{(g)}$	327,6	292,4	189,406
$Nd^{3+}_{(aq)}$	-696,2	-671,6	-206,7
$Nd_2O_{3(s)}$	-1807,9	-1720,8	158,6
$Nd_2S_{3(s)}$	-1188	-1172,4	185,27
Nichel	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Ni_{(s)}$	0	0	29,87
$Ni_{(g)}$	429,7	384,5	182,193

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Ni^{2+}_{(aq)}$	-54,0	-45,6	-128,9
$NiO_{(s)}$	-239,7	-211,7	37,99
$Ni(OH)_{2(s)}$	-529,7	-447,2	88
$NiOH^{+}_{(aq)}$	-287,9	-227,6	-71
$NiCl_{2(s)}$	-305,332	-259,032	97,65
$Ni(IO_3)_{2(s)}$	-489,1	-326,3	213
$NiS_{(s)}$	-82,0	-79,5	52,97
$NiSO_{4(s)}$	-872,91	-759,7	92
$Ni(NH_3)_6{}^{2+}{}_{(aq)}$	-630,1	-255,7	394,6
$Ni(CN)_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	367,8	472,1	218
Niobio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Nb_{(s)}$	0	0	36,40
$Nb_{(g)}$	725,9	681,1	186,256
$NbO_{(s)}$	-405,8	-378,6	48,1
$NbO_{2(s)}$	-796,1	-740,5	54,52
$Nb_2O_{5(s)}$	-1899,5	-1766,0	137,24
$NbO_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-932,1	-
$NbF_{5(s)}$	-1813,8	-1699,0	160,2
$NbCl_{5(s)}$	-797,5	-683,2	210,5
$NbN_{(s)}$	-235,1	-205,8	34,52
$NbC_{(s)}$	-138,9	-136,8	35,40
$NbCo_{2(s)}$	-57,3	-55,2	92
$NbCo_{3(s)}$	-59,0	-57,3	121
$NbFe_{2(s)}$	-46,4	-49,4	100
$NbCr_{2(s)}$	-20,9	-20,9	83,55
Olmio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Ho_{(s)}$	0	0	75,3
$Ho_{(g)}$	300,8	264,8	195,59
$Ho^{3+}_{(aq)}$	-705,0	-673,7	-226,8
$Ho_2O_{3(s)}$	-1880,7	-1791,1	158,2
Oro	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Au_{(s)}$	0	0	47,40
$Au_{(g)}$	366,1	326,3	180,503
$Au(OH)_{3(s)}$	-424,7	-316,92	189,5
$Au(OH)_{3(aq)}$	-	-283,37	-
$H_2AuO_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-218,3	-
$HAuO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-142,2	-
$AuO_3{}^{3-}{}_{(aq)}$	-	-51,8	-
$AuCl_4{}^{-}{}_{(aq)}$	-322,2	-235,14	266,9
$AuBr_4{}^{-}{}_{(aq)}$	-191,6	-167,3	336,0
$Au(CN)_2{}^{-}{}_{(aq)}$	242,3	258,8	172
Osmio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Os_{(s)}$	0	0	32,6
$Os_{(g)}$	791	745	192,573
$OsO_{4(s,giallo)}$	-394,1	-304,9	143,9
$OsO_{4(aq)}$	-378,2	-301,85	186,6
$H_2OsO_{5(aq)}$	-	-538,95	-
$HOsO_5{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-470,2	-
Ossigeno	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$O_{2(g)}$	0	0	205,138
$O_{2(aq)}$	-11,7	16,4	110,9
$O_{3(g)}$	142,7	163,2	238,93
$O_{3(aq)}$	125,9	174,1	146

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$H_2O_{(l)}$	-285,830	-237,129	69,91
$H_2O_{(g)}$	-241,818	-228,572	188,825
$H_2O_{2(l)}$	-187,78	-120,35	109,6
$H_2O_{2(g)}$	-136,31	-105,57	232,7
$H_2O_{2(aq)}$	-191,17	-134,03	143,9
$OH_{(g)}$	38,95	34,23	183,745
$OH^{-}_{(aq)}$	-229,994	-157,244	-10,75
Palladio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Pd_{(s)}$	0	0	37,57
$Pd_{(g)}$	378,2	339,7	167,05
$Pd^{2+}_{(aq)}$	149,0	176,5	-184
$PdO_{(g)}$	348,9	325,9	218
$PdI_{2(s)}$	-63,2	-71,5	180
$PdS_{(s)}$	-75	-67	46
$PdCl_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-550,2	-417,1	167
$PdCl_6{}^{2-}{}_{(aq)}$	-598	-430,0	272
$PdBr_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-384,9	-318,0	247
$PdBr_6{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-335,1	-
$Pd(NH_3)_4{}^{2+}{}_{(aq)}$	-	-75	-
$Pd(N_3)_2Cl_2{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	557	-
$Pd(CN)_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	628	-
Piombo	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Pb_{(s)}$	0	0	64,81
$Pb_{(g)}$	195,0	161,9	175,373
$Pb^{2+}_{(aq)}$	-1,7	-24,43	10,5
$PbO_{(s,giallo)}$	-217,32	-187,89	68,70
$PbO_{(s,\ rosso)}$	-218,99	-188,93	66,5
$PbO_{2(s)}$	-277,4	-217,33	68,6
$Pb_3O_{4(s)}$	-718,4	-601,2	211,3
$Pb(OH)_{2(s)}$	-	-452,2	-
$H_2PbO_{2(aq)}$	-	-400,8	-
$PbOH^{+}_{(aq)}$	-	-226,3	-
$HPbO_2{}^{-}$	-	-338,42	-
$Pb(OH)_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-575,6	-
$HPbO_2{}^{-} + H_2O$	-	"	-
$PbMoO_{4(s)}$	-1051,9	-951,4	166,1
$PbF_{2(s)}$	-664,0	-617,1	110,5
$PbCl_{2(s)}$	-359,41	-314,10	136,0
$PbBr_{2(s)}$	-278,7	-261,92	161,5
$Pb(BrO_3)_{2(s)}$	-	-16,30	-
$PbI_{2(s)}$	-175,48	-173,64	174,85
$Pb(IO_3)_{2(s)}$	-495,4	-351,4	313,0
$PbS_{(s)}$	-100,4	-98,7	91,2
$PbSO_{4(s)}$	-919,94	-813,14	148,57
$PbSe_{(s)}$	-102,9	-101,7	102,5
$PbSeO_{4(s)}$	-609,2	-504,9	167,8
$PbTe_{(s)}$	-70,7	-69,5	110,0
$Pb(N_3)_{2(s,monoclino)}$	478,2	624,8	148,1
$PbCO_{3(s)}$	-699,1	-625,5	131,0
$Pb(CNS)_{2(s)}$	-	134,3	-
$PbCl_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-426,3	-
$PbBr_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-343,1	-
$PbI_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-254,8	-

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
Platino	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Pt_{(s)}$	0	0	41,63
$Pt_{(g)}$	565,3	520,5	192,406
$Pt^{2+}_{(aq)}$	-	254,8	-
$PtCl_3^-{}_{(aq)}$	-	-221,7	-
$PtCl_4^{2-}{}_{(aq)}$	-499,2	-361,4	155
$PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$	-668,2	-482,7	219,7
$PtBr_4^{2-}(aq)$	-368,2	-262,7	121
$PtBr_6^{2-}{}_{(aq)}$	-470,7	-332,2	121
$PtS_{(s)}$	-81,6	-76,1	55,06
$PtS_{2(s)}$	-108,8	-99,6	74,68
Polonio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Po_{(s)}$	0	0	
$Po^{2+}_{(aq)}$		71	
$Po^{4+}_{(aq)}$		293	
$Po(OH)_{4(s)}$		-544	
$PoCl_6^{2}{}_{(aq)}$		-577	
$PoS_{(s)}$		-4	
Potassio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$K_{(s)}$	0	0	64,18
K(g)	89,24	60,59	160,336
$K^+_{(aq)}$	-252,38	-283,27	102,5
$KOH_{(s)}$	-424,764	-379,08	78,9
$KH_{(g)}$	130	113	192,41
$KF_{(s)}$	-567,27	-537,75	66,57
$KCl_{(s)}$	-436,747	-409,14	82,59
$KBr_{(s)}$	-393,798	-380,66	95,90
$KI_{(s)}$	-327,900	-324,892	106,32
$KClO_{3(s)}$	-397,73	-296,25	143,1
$KClO_{4(s)}$	-432,75	-303,09	151,0
$KBrO_{3(s)}$	-360,24	-271,16	149,16
$KBrO_{4(s)}$	-287,86	-174,41	170,08
$KIO_{3(s)}$	-501,37	-418,35	151,46
$KIO_{4(s)}$	-467,23	-361,35	176
$K_2S_{(s)}$	-380,7	-364,0	105
$K_2SO_{4(s)}$	-1437,79	-1321,37	175,56
$K_2S_2O_{7(s)}$	-1986,6	-1791,5	255,2
$K_2S_4O_{6(s)}$	-1780,71	-1613,34	309,66
$K_2SeO4(s)$	-1110,02	-1002,8	222
$KNO_{2(s,rombico)}$	-369,82	-306,55	152,09
$KNO_{3(s)}$	-494,63	-394,86	133,05
$K_2CO_{3(s)}$	-1151,02	-1063,5	155,52
$KHCO_{3(s)}$	-963,2	-863,5	115,5
$KCN_{(s)}$	-113,0	-101,86	128,49
$KCN_{(g)}$	90,8	64,17	261,90
$KCNS_{(s)}$	-200,16	-178,31	124,26
$K_2SiF_{6(s)}$	-2956,0	-2798,6	225,9
$K_2SnCl_{6(s)}$	-1477,0	-1332,9	366,52
$KBO_{2(s)}$	-981,6	-923,4	80,00
$KBF_{4(s)}$	-1882,0	-1785,7	152,30
$K_4CdCl_{6(s)}$	-2181,5	-2006,5	389
$K_2CuCl_{4(s)}$	-1110,9	-1010,4	270,7
$K_3Fe(CN)_{6(s)}$	-249,8	-129,6	426,06

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$K_4Fe(CN)_{6(s)}$	-594,1	-453,0	418,8
$K_2PtCl_{6(s)}$	-1229,3	-1078,5	333,9
$KMnO_{4(s)}$	-837,2	-737,6	171,71
$KReO_{4(s)}$	-1097,0	-994,5	167,82
$K_2ReCl_{6(s)}$	-1310,4	-1172,7	371,71
$K_2CrO_{4(s)}$	-1403,7	-1295,7	200,12
$K_2Cr_2O_{7(s)}$	-2061,5	-1881,8	291,2
Praseodimio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Pr_{(s)}$	0	0	73,2
$Pr_{(g)}$	355,6	320,9	189,808
$Pr^{3+}_{(aq)}$	-704,6	-679,1	-209
$PrH_{2(s)}$	-198,3	-154,4	56,9
$Pr(OH)_{3(s)}$	-	-1284,8	-
$Pr(OH)_2^+{}_{(aq)}$	-	-1075	-
$PrOH^{2+}_{(aq)}$	-	-862	-
Protoattinio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Pa_{(s)}$	0	0	51,9
$Pa_{(g)}$	607	563	198,05
$PaCl_{4(s)}$	-1043	-953	192
$PaCl_{5(s)}$	-1144,7	-1034,2	238
$PaBr_{4(s)}$	-842,2	-787,8	234
$PaBr_{5(s)}$	-862	-820	465
Radio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Ra_{(s)}$	0	0	71
$Ra_{(g)}$	159	130	176,47
$Ra^{2+}_{(aq)}$	-527,6	-561,5	54
$Ra(IO_3)_{2(s)}$	-1026,8	-868,5	272
$RaSO_{4(s)}$	-1471,1	-1365,6	138
$Ra(NO_3)_2$	-992	-796,1	222
Rame	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Cu_{(s)}$	0	0	33,150
Cu(g)	338,32	298,58	166,38
$Cu^+_{(aq)}$	71,67	49,98	40,6
$Cu^{2+}_{(aq)}$	64,77	65,49	-99,6
$Cu_2O_{(s)}$	-168,6	-146,0	93,14
$CuO_{(s)}$	-157,3	-129,7	42,63
$HCuO_2^-{}_{(aq)}$	-	-258,5	-
$CuO_2^{2-}{}_{(aq)}$	-	-183,6	-
$CuSO_{4(s)}$	-771,36	-661,8	109
$CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$	-2279,7	-1879,7	300,4
$CuS_{(s)}$	-53,1	-53,6	66,5
$Cu_2S_{(s)}$	-79,5	-86,2	120,9
$CuCl_{(s)}$	-137,2	-119,86	86,2
$CuCl_{2(s)}$	-220,1	-175,7	108,07
$CuBr_{(s)}$	-104,6	-100,8	96,11
$CuI_{(s)}$	-67,8	-69,5	96,7
$CuN_{3(s)}$	279,1	344,8	100
$Cu_3(AsO_4)_{2(s)}$	-1300,7		
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_{2(s)}$ malachite	-1051,4	-893,6	186,2
$(CuCO_3)_2 \cdot Cu(OH)_{2(s)}$ azzurrite	-1632,2	-1315,5	0
$CuCN_{(s)}$	96,2	111,3	84,5

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$CuCNS_{(s)}$	-	69,9	-
$Cu(NH_3)_4{}^{2+}{}_{(aq)}$	-348,5	-111,07	273,6
$Cu(CN)_4{}^{3-}{}_{(aq)}$	-	566,6	-
Renio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Re_{(s)}$	0	0	36,86
$Re_{(g)}$	769,9	724,6	188,938
$Re^+{}_{(aq)}$	-	-33	-
$Re^-{}_{(aq)}$	46	10,1	230
$ReO_{2(s)}$	-	-368	-
$Re_2O_{7(s)}$	-1240,1	-1066,0	207,1
$ReO_4{}^-$	-787,4	-694,5	201,3
$ReCl_{3(s)}$	-264	-188	123,8
$ReCl_6{}^{2-}{}_{(aq)}$	-762,3	-589,4	255
Rodio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Rh_{(s)}$	0	0	31,51
$Rh_{(g)}$	556,9	510,8	185,808
Rubidio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Rb_{(s)}$	0	0	76,78
$Rb_{(g)}$	80,88	53,06	170,089
$Rb^+{}_{(aq)}$	-251,17	-283,98	121,50
$RbCl_{(s)}$	-435,35	-407,80	95,90
$RbClO_{3(s)}$	-402,9	-300,3	151,9
$RbClO_{4(s)}$	-437,23	-306,90	161,1
$RbBr_{(s)}$	-394,59	-381,79	109,96
$RbBrO_{3(s)}$	-367,27	-278,06	161,1
$RbI_{(s)}$	-333,80	--328,86	118,41
$Rb_2SO_{4(s)}$	-1435,61	-1316,89	197,44
$RbNO_{3(s)}$	-495,05	-395,78	147,3
$RbPF_{6(s)}$	-2354,8	-2204,5	221,84
$Rb_2CO_{3(s)}$	-1136,0	-1051,0	181,33
$RbHCO_{3(s)}$	-963,2	-863,5	121,3
$Rb_2GeCl_{6(s)}$	-1464,4	-1300,3	303
$Rb_2SnCl_{6(s)}$	-1523,0	-1374,8	377,61
$RbBO_{2(s)}$	-970,7	-913	94,31
$Rb_2PtCl_{6(s)}$	-1246	-1109,5	406
$RbReO_{4(s)}$	-1102,9	-996,1	167,4
Rutenio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Ru_{(s)}$	0	0	28,53
$Ru_{(g)}$	642,7	595,8	186,507
$RuO_{4(s)}$	-239,3	-152,2	146,4
$RuO_{4(aq)}$	-239,7	-147,2	130
$RuO_4{}^-{}_{(aq)}$	-	-245,5	-
$RuO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-303,7	-
Samario	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Sm_{(s)}$	0	0	69,58
$Sm_{(g)}$	206,7	172,8	183,042
$Sm_2O_{3(s,monoclino)}$	-1823,0	-1734,6	151,0
$Sm_2(SO_3)_{3(s)}$	-	-2917,8	-
Scandio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Sc_{(s)}$	0	0	34,64
$Sc_{(g)}$	377,8	336,03	174,79
$Sc^{3+}{}_{(aq)}$	-614,2	-586,6	-255
$Sc_2O_{3(s)}$	-1908,82	-1819,36	77,0

Sostanza	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Sc(OH)_{3(s)}$	-1363,6	-1233,3	100
$ScOH^{2+}{}_{(aq)}$	-861,5	-801,2	-134
$ScF_{3(s)}$	-1629,2	-1555,6	92
$Sc(OH)_2Cl$	-1268	-1156,0	109
Selenio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Se_{(s,esagonale)}$	0	0	42,442
$Se_{(g)}$	227,07	187,03	176,72
$H_2Se_{(aq)}$	19,2	22,2	163,6
$HSe^-{}_{(aq)}$	15,9	44,0	79
$Se^{2-}{}_{(aq)}$	-	129,3	-
$H_2SeO_{3(aq)}$	-507,48	-426,14	207,9
$HSeO_3{}^-{}_{(aq)}$	-514,55	-411,46	135,1
$SeO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	-509,2	-369,8	13
$HSeO_4{}^-{}_{(aq)}$	-581,6	-452,2	149,4
$SeO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-599,1	-441,3	54,0
Silicio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Si_{(s)}$	0	0	18,83
$Si_{(g)}$	455,6	411,3	167,97
$SiO_{2(s, a\ quarzo)}$	-910,94	-856,64	41,84
$H_2SiO_{3(aq)}$	-1182,8	-1079,4	109
$H_4SiO_{4(aq)}$	-1468,6	-1316,6	180
$SiF_6{}^{2-}{}_{(aq)}$	-2389,1	-2199,4	122,2
Sodio	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
$Na_{(s)}$	0	0	51,21
$Na_{(g)}$	107,32	76,761	153,21
$Na^+{}_{(aq)}$	-240,12	-261,905	59,0
$Na_2O_{(s)}$	-414,22	-375,46	75,06
$Na_2O_{2(s)}$	-510,87	-447,7	95,0
$NaH_{(s)}$	-56,275	-33,46	40,016
$NaOH_{(s)}$	-425,609	-379,494	64,455
$NaCl_{(s)}$	-411,153	-384,138	72,13
$NaBr_{(s)}$	-361,062	-348,983	86,82
$NaI_{(s)}$	-287,78	-286,06	98,53
$NaF_{(s)}$	-573,647	-543,494	51,46
$Na_2S_{(s)}$	-364,8	-349,8	83,7
$Na_2SO_{3(s)}$	-1100,8	-1012,5	145,94
$Na_2SO_{4(s,ortorombico)}$	-1387,08	-1270,16	149,58
$Na_2S_2O_{3(s)}$	-1123,0	-1028,0	155
$Na_2S_2O_{7(s)}$	-1925,1	-1722,0	202,1
$NaClO_{3(s)}$	-365,774	-262,259	123,4
$NaClO_{4(s)}$	-383,30	-254,85	142,3
$NaBrO_{3(s)}$	-334,09	-242,62	128,9
$NaIO_{4(s)}$	-429,28	-323,02	163
$Na_2CO_{3(s)}$	-1130,68	-1044,44	134,98
$NaHCO_{3(s)}$	-950,81	-851,0	101,7
$NaNO_{2(s)}$	-358,65	-284,55	103,8
$NaNO_{3(s)}$	-467,85	-367,00	116,52
$NaN_{3(s)}$	21,71	93,81	96,86
$Na_3PO_{4(s)}$	-1917,40	-1788,80	173,80
$Na_4P_2O_{7(s)}$	-3188	-2969,3	270,29
$Na_2SiO_{3(s)}$	-1554,90	-1462,80	113,85
$NaBF_{4(s)}$	-1844,7	-1750,10	145,31
$NaAlO_{2(s)}$	-1135,12	-1071,32	70,71

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$NaFeO_{2(s)}$	-698,18	-639,95	88,3
NaReO4(s)	-1057,09	-953,68	151,5
$Na_2CrO_{4(s)}$	-1342,2	-1234,93	176,61
$Na_2MoO_{4(s)}$	-1468,12	-1354,34	159,70
$Na_2WO_{4(s)}$	-1548,9	-1434,46	161,5
$NaVO_{3(s)}$	-1145,79	-1064,07	113,68
$Na_3VO_{4(s)}$	-1757,87	-1637,76	190,0
$NaNbO_{3(s)}$	-1315,9	-1233,0	117
$Na_2TiO_{3(s)}$	-1591,2	-1496,1	121,67
$Na_2UO_{4(s,\alpha)}$	-1893,3	-1777,72	166,02
Stagno	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Sn_{(s,bianco)}$	0	0	51,55
$Sn_{(s,grigio)}$	-2,09	0,13	44,14
$Sn^{2+}(aq)$	-8,8	-27,2	-17
$Sn^{4+}_{(aq)}$	30,5	2,5	-117
$SnO_{(s)}$	-285,8	-256,9	56,5
$SnO_{2(s)}$	-580,7	-519,6	52,3
$SnH_{4(g)}$	162,8	188,3	227,68
$Sn(OH)_{2(s)}$	-561,1	-491,6	155
$SnBr_{4(s)}$	-377,4	-350,2	264,4
$SnS_{(s)}$	-100	-98,3	77,0
$SnCl_3^-{}_{(aq)}$	-487,0	-430,0	259
$SnBr_3^-{}_{(aq)}$	-374,9	-346,8	251
Stronzio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Sr_{(s)}$	0	0	52,3
$Sr_{(g)}$	164,4	130,9	164,62
$Sr^{2+}_{(aq)}$	-545,80	-559,48	-32,6
$SrO_{(s)}$	-592,0	-561,9	54,4
$SrF_{2(s)}$	-1216,3	-1164,8	82,13
$SrCl_{2(s)}$	-828,9	-781,1	114,85
$SrBr_{2(s)}$	-717,6	-697,1	135,10
$Sr(IO_3)_{2(s)}$	-1019,2	-855,1	234
$SrS_{(s)}$	-472,4	-467,8	68,2
$SrSO_{4(s)}$	-1453,1	-1340,9	117
$Sr(NO_3)_{2(s)}$	-978,22	-780,02	194,56
$Sr_3(AsO_4)_{2(s)}$	-3317,1	-3080,1	255
$SrCO_{3(s)}$	-1220,1	-1140,1	97,1
$SrSiO_{3(s)}$	-1633,9	-1549,7	96,7
$Sr_2SiO_{4(s)}$	-2304,5	-2191,1	153,1
$SrTiO_{3(s)}$	-1672,39	-1588,36	108,8
$Sr_2TiO_{4(s)}$	-2287,4	-2172,3	159,0
$SrZrO_{3(s)}$	-1767,3	-1682,8	115,1
Tallio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Tl_{(s)}$	0	0	64,18
$Tl_{(g)}$	182,21	147,41	180,963
$Tl^+_{(aq)}$	5,36	-32,40	125,5
$Tl^{3+}_{(aq)}$	196,6	214,6	-192
$Tl_2O_{(s)}$	-178,7	-147,3	126
$TlOH_{(s)}$	-238,9	-195,8	88
$TlOH_{(aq)}$	-	-194,1	-
$TlCl_{(s)}$	-204,14	-184,92	111,25
$TlBr_{(s)}$	-173,2	-167,36	120,5
$TlBrO_{3(s)}$	-119,7	-36,4	-148,2

Sostanza	ΔH°f	ΔG°f	S°
$TlIO_{3(s)}$	-267,4	-191,83	176,6
$Tl_2S_{(s)}$	-97,1	-93,7	151
$Tl_2SO_{4(s)}$	-931,8	-830,42	230,5
$Tl_2Se_{(s)}$	-59	-59,0	172
$Tl_2SeO_{4(s)}$	-632	-528,8	234
$TlN_{3(s)}$	233,5	294,52	146,9
$TlNO_{3(s)}$	-243,93	-152,40	160,7
$Tl_2CO_{3(s)}$	-700,0	-614,6	155,2
$TlCNS_{(s)}$	28,5	38,55	163
$TlBr_4^-{}_{(aq)}$	-380,3	-352,3	335
$TlI_4^-{}_{(aq)}$	-	-164,4	-
$Tl(CN)_4^-{}_{(aq)}$	-	703	-
Tantalio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Ta_{(s)}$	0	0	41,51
$Ta_{(g)}$	782,0	739,3	185,214
$Ta_2O_{5(s)}$	-2046,0	-1911,2	143,1
$Ta_2H_{(s)}$	-32,6	-69,0	79,1
$TaF_6^-{}_{(aq)}$	-	-1431,7	-
$TaF_7^{2-}{}_{(aq)}$	-	-1729,5	-
Tellurio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Te_{(s)}$	0	0	49,71
$TeO_{(g)}$	65,3	38,5	241,5
$TeO_{2(s)}$	-322,6	-270,3	79,5
$TeO_32-_{(aq)}$	-	-476,1	-
$Te(OH)_3^+{}_{(aq)}$	-608,4	-496,1	111,7
Terbio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Tb_{(s)}$	0	0	73,22
$Tb_{(g)}$	388,7	349,7	203,58
$Tb^{3+}(aq)$	-628,8	-651,9	-226
Titanio	ΔH°f	ΔG°f	S°
Ti(s)	0	0	30,63
Ti(g)	469,9	425,1	180,298
TiO(s)	-519,7	-495,0	50
$TiO_{2(s,\ anatasio)}$	-939,7	-884,5	49,92
Torio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Th_{(s)}$	0	0	53,39
$Th_{(g)}$	598,3	557,53	190,15
$Th^{4+}_{(aq)}$	-769,0	-705,1	-422,6
$ThO_{(g)}$	-25,1	-50,2	240,06
$ThO_{2(s)}$	-1226,4	-1168,77	65,23
$ThF_{4(s)}$	-2091,6	-1997,0	142,05
$ThCl_{4(s)}$	-1186,6	-1094	190,4
$ThI_{4(s)}$	-664,8	-655,2	255,2
$ThS_{2(s)}$	-626	-620	96,23
$Th(SO_4)_{2(s)}$	-2542,6	-2310,3	159,0
$Th_3N_{4(s)}$	-1315,0	-1212,9	201
Tullio	ΔH°f	ΔG°f	S°
$Tm_{(s)}$	0	0	74,01
$Tm_{(g)}$	232,2	197,5	190,113
$Tm^{3+}_{(aq)}$	-697,9	-662,0	-243
$Tm_2O_{3(s)}$	-1888,7	-1794,5	139,7
Tungsteno (Wolframio)	ΔH°f	ΔG°f	S°

Sostanza	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$W_{(s)}$	0	0	32,64
$W_{(g)}$	849,4	807,1	173,950
$WO_{2(s)}$	-589,69	-533,89	50,54
$WO_{3(s)}$	-842,87	-764,03	75,90
Uranio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$U_{(s)}$	0	0	50,21
$U_{(g)}$	535,6	491,2	199,77
$U^{3+}_{(aq)}$	-489,1	-475,4	-192
$U^{4+}_{(aq)}$	-591,2	-531,0	-410
$UO_{2(s)}$	-1084,9	-1031,7	77,03
$UO_2{}^{+}{}_{(aq)}$	-	-962,7	-
$UO_2{}^{2+}{}_{(aq)}$	-1019,6	-953,5	-97,5
$UO_{3(s,ortorombico)}$	-1223,8	-1145,9	96,11
$UF_{3(s)}$	-1502,1	-1433,4	123,43
$UF_{4(s,monoclino)}$	-1914,2	-1823,3	151,67
$UO_2F_{2(s)}$	-1648,1	-1551,8	135,56
$UCl_{3(s)}$	-866,5	-799,1	159,0
$UCl_{4(s)}$	-1019,2	-930,0	197,1
$UO_2Cl_{2(s)}$	-1243,9	-1146,4	150,54
$UO_2SO_{4(s)}$	-1845,1	-1683,5	154,8
$UO_2(NO_3)_{2(s)}$	-1349,3	-1104,8	243
$UO_2CO_{3(s)}$	-1691,2	-1562,6	138,1
Vanadio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$V_{(s)}$	0	0	28,91
$V_{(g)}$	514,21	754,43	182,298
$VO_{(s)}$	-431,8	-404,2	38,9
$V_2O_{3(s)}$	-1218,8	-1139,3	98,3
$V_2O_{4(s)}$	-1427,2	-1318,3	102,5
$V_2O_{5(s)}$	-1550,6	-1419,5	131,0
$VO^{2+}_{(aq)}$	-486,6	-446,4	-133,9
$VO_2{}^{+}{}_{(aq)}$	-649,8	-587,0	-42,3
$VO_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-888,3	-783,6	50
$H_2VO_4{}^{-}{}_{(aq)}$	-1174,0	-1020,8	121
$HVO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-1159,0	-974,8	17
$VO_4{}^{3-}{}_{(aq)}$		-889,0	
$VCl_{2(s)}$	-452	-406	97,1
$VOCl_{(s)}$	-607	-556	75
$VO_2Cl_{(s)}$	-776,6	-702,0	96
$VOSO_{4(s)}$	-1309,2	-1169,8	108,8
$VN_{(s)}$	-217,1	-191,2	37,28
Zinco	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Zn_{(s)}$	0	0	41,63
$Zn_{(g)}$	130,729	95,145	41,63
$Zn^{2+}_{(aq)}$	-153,89	-147,06	-112,1
$ZnO_{(s)}$	-348,28	-318,30	43,64
$Zn(OH)_{2(s,\beta)}$	-641,91	-553,52	81,2
$ZnOH^{+}_{(aq)}$	-	-330,1	-
$HZnO_2{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-457,08	-
$ZnO_2{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-384,24	-
$ZnCl_{2(s)}$	-415,05	-369,398	111,46
$ZnBr_{2(s)}$	-328,65	-312,13	138,5
$ZnI_{2(s)}$	-208,03	-208,95	161,1
$ZnSO_{4(s)}$	-982,8	-871,5	110,5
$ZnCO_{3(s)}$	-812,78	-731,52	82,4
$ZnS_{(s,sfalerite)}$	-205,98	-201,29	57,7
$ZnSe_{(s)}$	-163	-163	84
$Zn_2SiO_{4(s)}$	-1636,74	-1523,16	131,4
$Zn(OH)_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-858,52	-
$Zn(OH)_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-694,22	-
$Zn(NH_3)_4{}^{2+}{}_{(aq)}$	-533,5	-301,9	301
$ZnCl_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-666,0	-
$ZnBr_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-448,9	-
$ZnI_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-	-291,6	-
$ZnI_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	-340,1	-
$Zn(CN)_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	342,3	446,9	226
$Zn(CNS)_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-	216,4	-
Zirconio	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$Zr_{(s)}$	0	0	38,99
$Zr_{(g)}$	608,8	566,5	181,36
$ZrO_{2(s,\alpha)}$	-1100,56	-1042,79	50,38
$ZrH_{2(s)}$	-169,0	-128,8	35,02
$ZrF_{4(s,monoclino)}$	-1911,3	-1809,9	104,60
$ZrCl_{4(s)}$	-980,52	-889,9	181,6
Zolfo	$\Delta H°_f$	$\Delta G°_f$	S°
$S_{(s,rombico)}$	0	0	31,80
$S_{(s,monoclino)}$	0,33	0,1	32,6
$S_{2(g)}$	128,37	79,30	228,18
$S_{8(g)}$	102,30	49,63	430,98
$SO_{2(g)}$	-296,830	-300,194	248,22
$SO_{2(aq)}$	-322,830	-300,676	161,9
$SO_{3(g)}$	-395,72	-371,06	256,76
$H_2SO_{4(l)}$	-813,989	-690,001	156,904
$HSO_4{}^{-}{}_{(aq)}$	-887,34	-755,91	131,8
$SO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$	-909,27	-744,53	20,1
$H_2SO_{3(aq)}$	-608,11	-537,81	232,2
$SO_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$	"	"	"
$HSO_3{}^{-}{}_{(aq)}$	-626,22	-527,73	139,7
$SO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	-635,5	-486,5	-29
$H_2S_{(g)}$	-20,63	-33,56	205,79
$H_2S_{(aq)}$	-39,7	-27,83	121
$HS^{-}_{(aq)}$	-17,6	12,08	62,8
$S^{2-}_{(aq)}$	33,1	85,8	-146
$S_2{}^{2-}{}_{(aq)}$	30,1	79,5	28,5
$S_3{}^{2-}{}_{(aq)}$	25,9	73,7	66,1
$SF_{6(g)}$	-1209	-1105,3	291,82

20.7 Potenziali Standard di riduzione in volt (a 25°C e 1 atm)

Afnio
$Hf^{4+} + 4e^- \Rightarrow Hf$ — - 1,700
$HfO^{2+} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Hf + H_2O$ — - 1,724
$HfO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Hf + 2H_2O$ — - 1,505
$HfO(OH)_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Hf + 3H_2O$ — - 1,685
$HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^- \Rightarrow Hf + 4OH^-$ — - 2,51

Alluminio
$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$ — - 1,662
$Al(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Al + 3OH^-$ — - 2,30
$Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Al + 3H_2O$ — - 1,494
$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Al + 3H_2O$ — - 1,472
$AlF_6^{2-} + 3e^- \Rightarrow Al + 6F^-$ — - 2,069
$Al(OH)_4^- + 3e^- \Rightarrow Al + 4OH^-$ — - 2,33
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \Rightarrow Al + 4OH^-$ — - 2,33

Americio
$Am^{3+} + 3e^- \Rightarrow Am$ — - 2,320
$Am^{4+} + e- \Rightarrow Am^{3+}$ — +2,181
$Am_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Am + 3H_2O$ — - 1,676
$AmO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Am^{3+} + 2H_2O$ — +1,856
$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Am^{3+} + 2H_2O$ — +1,721
$Am_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow Am^{3+} + 2H_2O$ — +1,694
$Am(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Am + 3H_2O$ — - 1,878
$Am(OH)_4 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Am^{3+} + 4H_2O$ — +1,746
$AmO_2OH + 5H^+ + 2e^- \Rightarrow Am^{3+} + 3H_2O$ — +1,639
$AmO_2(OH)_2 + H^+ + e^- \Rightarrow AmO_2OH + H_2O$ — +1,930

Antimonio
$Sb^{5+} + 2e- \Rightarrow Sb^{3+}$ — +0,75
$HSbO_2 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Sb + 2H_2O$ — +0,230
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- \Rightarrow Sb + 4OH^-$ — - 0,665
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Sb + 3H_2O$ — +0,152
$SbO_3^- + 6H^+ + 5e^- \Rightarrow Sb + 3H_2O$ — +0,409
$Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Sb_2O_3 + 2H_2O$ — +0,671
$Sb + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow SbH_3$ — - 0,510
$Sb(Cl)_4^- + 3e^- \Rightarrow Sb + 4Cl^-$ — +0,17

Argento
$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$ — +0,7991
$Ag^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ag$ — +1,3895
$AgO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ag + H_2O$ — +1,2855
$AgO^- + 2H^+ + e^- \Rightarrow Ag + H_2O$ — +2,220
$Ag_2O + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2Ag + 2OH^-$ — +0,345
$Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2AgO + 2OH^-$ — +0,739
$AgCN + e^- \Rightarrow Ag + CN^-$ — - 0,017

Arsenico
$As_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2As + 3H_2O$ — +0,234
$As_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow 2As + 5\ H_2O$ — +0,429
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow As + 2H_2O$ — +0,2476
$AsO_2^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow As + 2H_2O$ — +0,429
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- \Rightarrow As + 4OH^-$ — - 0,675
$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5e^- \Rightarrow As + 4H_2O$ — +0,3724

$AsO_4^{3-} + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow As + 4H_2O$ — +0,6484
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow AsO_2^- + 2OH^-$ — - 0,71
$HAsO_4^{2-} + 7H^+ + 5e^- \Rightarrow As + 4H_2O$ — +0,5008
$H_2AsO_4^- + 6H^+ + 5e^- \Rightarrow As + 4H_2O$ — +0,4152
$As + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow AsH_3$ — - 0,608

Astato
$At_2 + 2e^- \Rightarrow 2At^-$ — +0,2
$2HAtO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow At_2 + 2H_2O$ — +0,7
$2AtO^- + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow At_2 + 2OH^-$ — 0,0
$AtO_3^- + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow AtO^- + 4OH^-$ — +0,5
$HAtO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow HAtO + 2H_2O$ — +1,4

Attinio
$Ac^{3+} + 3e^- \Rightarrow Ac$ — - 2,6

Azoto
$2NO + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow N_2 + 2H_2O$ — +1,678
$N_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow N_2 + H_2O$ — +1,766
$2NO_2 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow N_2 + 4H_2O$ — +1,363
$3N_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HN_{3(g)}$ — - 3,40
$2HNO_2 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow N_2 + 4H_2O$ — +1,4535
$2HNO_3 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow N_2 + 6H_2O$ — +1,2457
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \Rightarrow N_2 + 6H_2O$ — +1,2457
$2NO_3^- + 6H_2O + 10e^- \Rightarrow N_2 + 12OH^-$ — +0,252
$N_2O_4 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow N_2 + 4H_2O$ — +1,356
$N_2 + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow 2NH_4^+$ — +0,2746
$N_2 + 8H_2O + 6e^- \Rightarrow 2NH_4OH + 6OH^-$ — - 0,7361
$N_2 + 2H_2O + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2NH_4OH$ — +0,092
$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- \Rightarrow N_2 + 8OH^-$ — +0,4156
$2NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow N_2 + 4H_2O$ — +1,5197
$N_2 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2NH_{3(g)}$ — +0,057
$3N_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HN_{3(aq)}$ — - 3,09
$CNO^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow CN^- + 2OH^-$ — - 0,970
$HCNO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow HCN + H_2O$ — +0,0215

Bario
$Ba^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ba$ — - 2,906
$Ba(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Ba + 2OH^-$ — - 2,81
$BaO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ba + H_2O$ — - 1,509
$Ba + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow BaH_2$ — +0,685
$Ba^{2+} + 2H^+ + 4e^- \Rightarrow BaH_2$ — - 1,110
$BaO_2 + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Ba^{2+} + 2H_2O$ — +2,419
$BaOH^+ + 2e^- \Rightarrow Ba + OH^-$ — - 2,937

Berillio
$Be^{2+} + 2e^- \Rightarrow Be$ — - 1,847
$BeO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Be + H_2O$ — - 1,785
$BeO + H_2O + 2e^- \Rightarrow Be + 2OH^-$ — - 2,613

$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Be + 2H_2O$ - 0,909
$Be_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2Be + 3H_2O$ - 1,387
$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Rightarrow 2Be + 6OH^-$ - 2,629

Berkelio
$Bk^{3+} + 3e^- \Rightarrow Bk$ - 2,4
$Bk^{4+} + e^- \Rightarrow Bk^{3+}$ +1,6

Bismuto
$Bi^{3+} + 3e^- \Rightarrow Bi$ +0,286
$Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Bi + 3H_2O$ +0,371
$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \Rightarrow 2Bi + 6OH^-$ - 0,457
$Bi_2O_4 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow 2Bi + 4H_2O$ +0,6382
$Bi_2O_4 + 8H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Bi^{3+} + 4H_2O$ +1,910
$Bi_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow 2Bi + 5H_2O$ +0,832
$Bi(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Bi + 3H_2O$ +0,478
$Bi + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow BiH_3$ - 0,800
$Bi(Cl)_4^- + 3e^- \Rightarrow Bi + 4Cl^-$ +0,16
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \Rightarrow Bi + H_2O$ +0,320
$BiOH^{2+} + H^+ + 3e^- \Rightarrow Bi + H_2O$ +0,254

Boro
$B^{3+} + 3e^- \Rightarrow B$ - 0,73
$B_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2B + 3H_2O$ - 0,841
$BO_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow B + H_2O$ +0,806
$H_3BO_{3(s)} + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow B + 3H_2O$ - 0,869
$H_2BO_3^- + H_2O + 3e^- \Rightarrow B + 4OH^-$ - 1,791
$H_2BO_3^- + 4H^+ + 3e- \Rightarrow B + 3H_2O$ - 0,687
$HBO_3^- + 5H^+ + 3e^- \Rightarrow B + 3H_2O$ - 0,437
$BO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- \Rightarrow B + 3H_2O$ - 0,165
$2BO_3^{3-} + 18H^+ + 12e^- \Rightarrow B_2H_6 + 6H_2O$ - 0,154
$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \Rightarrow 4B + 7H_2O$ - 0,792
$HB_4O_7^- + 25H^+ + 24e^- \Rightarrow 2B_2H_6 + 7H_2O$ - 0,490
$5B + 9H^+ + 9e^- \Rightarrow B_5H_9$ - 0,189
$10B + 14H^+ + 14e^- \Rightarrow B_{10}H_{14(g)}$ - 0,220
$H_3BO_{3(aq)} + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow B + 3H_2O$ - 0,8698
$10B + 14H^+ + 14e^- \Rightarrow B_{10}H_{14(s)}$ - 0,201

Bromo
$Br_{2(l)} + 2e^- \Rightarrow 2Br^-$ +1,0652
$Br_{2(aq)} + 2e^- \Rightarrow 2Br^-$ +1,0873
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Br_{2(l)} + 2H_2O$ +1,596
$2BrO^- + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Br_{2(l)} + 2H_2O$ +2,11
$2HBrO_3 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow Br_{2(l)} + 6H_2O$ +1,487
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \Rightarrow Br_{2(l)} + 6H_2O$ +1,495
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \Rightarrow Br^- + 6OH^-$ + 0,61
$3Br_{2(l)} + 2e^- \Rightarrow 2Br_3^-$ +1,096
$5Br_{2(l)} + 2e^- \Rightarrow 2Br_5^-$ +1,056
$BrO^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow Br^- + 2OH^-$ +0,76

Cadmio
$Cd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cd$ - 0,4029
$CdO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Cd + H_2O$ +0,063
$Cd(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Cd + 2OH^-$ - 0,809
$HCdO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Cd + 2H_2O$ +0,583
$Cd + H^+ + e^- \Rightarrow CdH$ - 2,417

Calcio
$Ca^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ca$ - 2,869
$Ca^+ + e^- \Rightarrow Ca$ - 3,80
$Ca + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow CaH_2$ +0,776
$Ca(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Ca + 2OH^-$ - 3,02
$Ca(OH)_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow CaH_2 + 2H_2O$ - 0,706
$CaO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ca + H_2O$ - 1,902
$CaO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow CaO + H_2O$ - 1,260
$CaOH^+ + 2e^- \Rightarrow Ca + OH^-$ - 2,906

Californio
$Cf^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cf$ - 2,1

Carbonio
$CO_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow C + H_2O$ +0,5178
$CO_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow C + H_2O$ +0,2073
$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow C + 3H_2O$ +0,4754
$CO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Rightarrow C + 6OH^-$ - 0,7667
$HCO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow C + 3H_2O$ +0,323
$H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow C + 3H_2O$ +0,228
$HCOOH + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow C + 2H_2O$ +0,627
$HCOO^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow C + 2H_2O$ +0,724
$C + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow CH_4$ - 0,1316

Cerio
$Ce^{3+} + 3e^- \Rightarrow Ce$ - 2,483
$Ce^{4+} + e- \Rightarrow Ce^{3+}$ +1,61
$Ce(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Ce + 3OH^-$ - 2,87
$Ce_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2 e + 3H_2O$ +2,046
$2CeO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$ +1,559
$CeOH^{3+} + H^+ + e^- \Rightarrow Ce^{3+} + H_2O$ +1,7134
$Ce(OH)_2^{2+} + 2H^+ + e^- \Rightarrow Ce^{3+} + 2H_2O$ +1.731

Cesio
$Cs^+ + e^- \Rightarrow Cs$ - 2,923

Cloro
$Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Cl^-$ +1,3595
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Cl_2 + 2H_2O$ +1,63
$2ClO^- + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Cl_2 + 2H_2O$ +2,072
$Cl_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Cl_2 + H_2O$ +1,714
$2HClO_2 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow Cl_2 + 4H_2O$ +1,640
$2ClO_2^- + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow Cl_2 + 4H_2O$ +1,678
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \Rightarrow Cl_2 + 6H_2O$ +1,470
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \Rightarrow Cl^- + 6OH^-$ +0,62
$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- \Rightarrow Cl_2 + 8H_2O$ +1,389
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$ +0,36
$Cl_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HCl_{(g)}$ +0,987
$2ClO_2 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow Cl_2 + 4H_2O$ +1,549

Cobalto
$Co^{2+} + 2e^- \Rightarrow Co$ - 0,277
$Co^{3+} + e- \Rightarrow Co^{2+}$ +1,808
$Co(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Co + 2H_2O$ +0,095
$Co(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Co + 2OH^-$ - 0,73
$Co_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \Rightarrow 3Co^{2+} + 4H_2O$ +2,112

Reazione	E°
$Co_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Co^{2+} + 3H_2O$	+1,746
$CoO_2 + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Co^{2+} + 2H_2O$	1,612
$Co_2O_3 + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2HCoO_2^-$	- 0,128
$CoO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Co + H_2O$	+0,1666

Cromo

Reazione	E°
$Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$	- 0,744
$Cr^{3+} + e^- \Rightarrow Cr^{2+}$	- 0,408
$CrO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Cr + H_2O$	- 0,588
$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Cr + 3H_2O$	- 0,579
$2CrO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Cr_2O_3 + H_2O$	+1,060
$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Cr + 3H_2O$	- 0,654
$Cr(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Cr + 3OH^-$	- 1,48
$H_2CrO_4 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow Cr + 4H_2O$	+0,295
$HCrO_4^- + 7H^+ + 6e^- \Rightarrow Cr + 4H_2O$	+0,303
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow Cr + 4H_2O$	+0,366
$CrO_2^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow Cr + 2H_2O$	- 0,213
$CrO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- \Rightarrow Cr + 3H_2O$	+0,374
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \Rightarrow 2Cr + 7H_2O$	+0,294

Curio

Reazione	E°
$Cm^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cm$	- 2,70

Disprosio

Reazione	E°
$Dy^{3+} + 3e^- \Rightarrow Dy$	- 2,353
$Dy_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Dy + 3H_2O$	- 1,956
$Dy(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Dy + 3OH^-$	- 2,78

Erbio

Reazione	E°
$Er^{3+} + 3e^- \Rightarrow Er$	- 2,296
$Er_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Er + 3H_2O$	- 1,918
$Er(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Er + 3OH^-$	- 2,75

Europio

Reazione	E°
$Eu^{3+} + 3e^- \Rightarrow Eu$	- 2,407
$Eu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Eu$	- 3,395
$Eu_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Eu + 3H_2O$	- 2,002
$Eu(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Eu + 3OH^-$	- 2,83

Fermio

Reazione	E°
$Fm^{3+} + 3e^- \Rightarrow Fm$	- 2,1

Ferro

Reazione	E°
$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	- 0,4402
$Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Fe + + 3H_2O$	- 0,051
$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow 3Fe + 4H_2O$	- 0,085
$Fe_3O_4 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 3FeO + H_2O$	- 0,197
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Fe + 3H_2O$	+0,059
$Fe(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Fe + 2OH^-$	- 0,877
$HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Fe + 2H_2O$	+0,493
$FeOH^{2+} + H^+ + e^- \Rightarrow Fe^{2+} + H_2O$	+0,914
$Fe(OH)_2^+ + 2H^+ + e^- \Rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	+1,191
$Fe(OH)_3 + e^- \Rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	- 0,56
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \Rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+2,20
$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \Rightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	+0,72

Fluoro

Reazione	E°
$F_2 + 2e^- \Rightarrow 2F^-$	+2,866
$F_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow F_2 + H_2O$	+1,439
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HF_{(g)}$	+2,806
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HF_{(aq)}$	+3,053
$F_2 + H^+ + 2e^- \Rightarrow HF_2^-$	+2,979

Fosforo

Reazione	E°
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- \Rightarrow P + 4H_2O$	- 0,411
$H_2PO_4^- + 6H^+ + 5e^- \Rightarrow P + 4H_2O$	- 0,386
$HPO_4^{2-} + 7H^+ + 5e^- \Rightarrow P + 4H_2O$	- 0,3016
$PO_4^{3-} + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow P + 4H_2O$	- 0,156
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow P + 3H_2O$	- 0,502
$H_2PO_3^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow P + 3H_2O$	- 0,467
$HPO_3^{2-} + 5H^+ + 3e^- \Rightarrow P + 3H_2O$	- 0,346
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \Rightarrow P + 2H_2O$	- 0,508
$H_2PO_2^- + 2H^+ + e^- \Rightarrow P + 2H_2O$	- 0,391
$P + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow PH_3$	- 0,063
$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2PO_2^- + 3OH^-$	- 1,565
$H_2PO_2^- + e^- \Rightarrow P + 2OH^-$	- 2,05

Gadolinio

Reazione	E°
$Gd^{3+} + 3e^- \Rightarrow Gd$	- 2,397
$Gd_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Gd + 3H_2O$	- 1,994
$Gd(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Gd + 3OH^-$	- 2,82

Gallio

Reazione	E°
$Ga^{3+} + 3e^- \Rightarrow Ga$	- 0,560
$Ga^{3+} + e^- \Rightarrow Ga^{2+}$	- 0,677
$Ga_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Ga + H_2O$	- 0,401
$Ga(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + 3H_2O$	- 0,419
$Ga_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Ga + 3H_2O$	- 0,485
$H_2GaO_3^- + H_2O + 3e^- \Rightarrow Ga + 4OH^-$	- 1,219
$HGaO_3^{2-} + 5H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + 3H_2O$	+0,088
$GaO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + 3H_2O$	+0,319
$GaO_2^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + 2H_2O$	- 0,114
$GaOH^{2+} + H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + H_2O$	+0,479
$Ga(OH)_4^- + 3e^- \Rightarrow Ga + 4OH^-$	- 1,326
$GaO^+ + 2H^+ + 3e^- \Rightarrow Ga + H_2O$	- 0,415

Germanio

Reazione	E°
$Ge^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ge$	+0,24
$Ge^{4+} + 2e^- \Rightarrow Ge$	+0,124
$GeO_{(Brown)} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ge + H_2O$	- 0,286
$GeO_{(Yellow)} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ge + H_2O$	- 0,130
$GeO_{2(esag.)} + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ge + H_2O$	- 0,202
$GeO_{2(tetrag.)} + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ge + H_2O$	- 0,246
$GeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow Ge + 3H_2O$	+0,132
$HGeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow Ge + 3H_2O$	- 0,056
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ge + 3H_2O$	- 0,182
$Ge + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow GeH_4$	- 0,867

Indio

Reazione	E°
$In^{3+} + 3e^- \Rightarrow In$	- 0,3386
$In^{3+} + e^- \Rightarrow In^{2+}$	- 0,49

$In^{2+} + e^- \Rightarrow In^+$ - 0,40
$In^+ + e^- \Rightarrow In$ - 0,14
$In_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2In + 3H_2O$ - 0,190
$In(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow In + 3H_2O$ - 0,172
$In(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow In + 3OH^-$ - 1,00
$In + H^+ + e^- \Rightarrow InH$ - 1,951
$InOH^{2+} + H^+ + 3e^- \Rightarrow In + H_2O$ - 0,266

Iodio
$I_{2(s)} + 2e^- \Rightarrow 2I^-$ +0,5355
$I_{2(g)} + 2e^- \Rightarrow 2I^-$ +0,636
$I_{2(aq)} + 2e^- \Rightarrow 2I^-$ +0,615
$I_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HI$ +0,087
$2HIO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 2H_2O$ +1,439
$2IO^- + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 2H_2O$ +2,090
$2HIO_3 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 6H_2O$ +1,186
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 6H_2O$ +1,195
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \Rightarrow I^- + + 6OH^-$ +0,26
$2HIO_4 + 14H^+ + 14e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 8H_2O$ +1,3114
$2IO_4^- + 16H^+ + 14e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 8H_2O$ +1,3258
$2HIO_5^{2-} + 18H^+ + 14e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 10H_2O$ +1,3956
$2IO_5^{3-} + 20H^+ + 14e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 10H_2O$ +1,49
$2H_5IO_6 + 14H^+ + 14e^- \Rightarrow I_{2(s)} + 12H_2O$ +1,311
$H_3IO_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow IO_3^- + 3OH^-$ +0,7
$2I^+ + 2e^- \Rightarrow I_{2(s)}$ +1,357
$3I_2 + 2e^- \Rightarrow 2I_3^-$ +0,534

Iridio
$Ir^{3+} + 3e^- \Rightarrow Ir$ +1,156
$IrO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ir + H_2O$ +0,87
$IrO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ir + 2H_2O$ +0,926
$Ir_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Ir + 3H_2O$ +0,926
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \Rightarrow 2Ir + 6OH-$ +0,098
$IrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \Rightarrow Ir^{3+} + 4H_2O$ +1,448
$IrCl_6^{3-} + 3e^- \Rightarrow Ir + 6Cl^-$ +0,77

Itterbio
$Yb^{3+} + 3e^- \Rightarrow Yb$ - 2,267
$Yb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Yb$ - 2,797
$Yb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Yb + 3H_2O$ - 1,902
$Yb(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Yb + 3OH^-$ - 2,73

Ittrio
$Y^{3+} + 3e^- \Rightarrow Y$ - 2,372
$Y_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Y + 3H_2O$ - 1,676
$Y(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Y + 3H_2O$ - 1,981
$Y(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Y + 3OH^-$ - 2,81

Lantanio
$La^{3+} + 3e^- \Rightarrow La$ - 2,522
$La_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2La + 3H_2O$ - 1,856
$La(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow La + 3H_2O$ - 2,069
$La(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow La + 3OH^-$ - 2,90

Litio
$Li^+ + e- \Rightarrow Li$ - 3,0401
$Li + H^+ + e^- \Rightarrow LiH$ +0,726
$Li^+ + H^+ + 2e^- \Rightarrow LiH$ - 1,161

Lutezio
$Lu^{3+} + 3e^- \Rightarrow Lu$ - 2,255
$Lu_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Lu + 3H_2O$ - 1,892
$Lu(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Lu + 3OH^-$ - 2,72

Magnesio
$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$ - 2,363
$Mg(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Mg + 2OH^-$ - 2,690
$MgOH^+ + 2e^- \Rightarrow Mg + OH^-$ - 2,440

Manganese
$Mn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mn$ - 1,180
$Mn^{3+} + e^- \Rightarrow Mn^{2+}$ +1,51
$Mn^{4+} + 4e^- \Rightarrow Mn$ +0,195
$MnO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Mn + H_2O$ - 0,652
$Mn_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Mn + 3H_2O$ - 0,305
$MnO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Mn + 2H_2O$ +0,024
$Mn_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow 3Mn + 4H_2O$ - 0,436
$Mn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Mn + 2H_2O$ - 0,727
$Mn(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Mn + 3H_2O$ - 0,157
$Mn(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Mn + 4H_2O$ +0,214
$MnOOH + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Mn + 2H_2O$ - 0,335
$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Mn + 3H_2O$ +0,116
$HMnO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Mn + 2H_2O$ - 0,163
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ +1,507
$MnO_4^{2-} + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow HMnO_2^- + 2H_2O$ +1,234
$MnOH^+ + H^+ + 2e^- \Rightarrow Mn + H_2O$ - 0,873
$Mn(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Mn + 2OH^-$ - 1,555
$MnO_2 + 2H_2O + 2e_- \Rightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$ - 0,05
$Mn(OH)_3 + e^- \Rightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$ +0,15
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ +0,588
$MnO_4^- + e^- \Rightarrow MnO_4^{2-}$ +0,564
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ +0,60

Mercurio
$Hg_2^{2+} + 2e^- \Rightarrow 2Hg$ +0,788
$2Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg_2^{2+}$ +0,920
$Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$ +0,854
$HgO + H_2O + 2e^- \Rightarrow Hg + 2OH^-$ +0,0977
$HgO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Hg + H_2O$ +0,926
$Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Hg + 2H_2O$ +1,034

Molibdeno
$Mo^{3+} + 3e^- \Rightarrow Mo$ - 0,200
$MoO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Mo + 2H_2O$ - 0,072
$MoO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow MoO_2 + H_2O$ +0,320
$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \Rightarrow Mo^{3+} + 4H_2O$ - 0,623
$HMoO_4^- + 7H^+ + 3e^- \Rightarrow Mo^{3+} + 4H_2O$ +0,390
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow Mo + 4H_2O$ +0,154

Neodimio
$Nd^{3+} + 3e^- \Rightarrow Nd$ - 2,431
$Nd(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Nd + 3H_2O$ - 2,013
$Nd(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Nd + 3OH^-$ - 2,84

$Nd_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Nd + 3H_2O$ - 1,811

Nettunio

$Np^{3+} + 3e^- \Rightarrow Np$ - 1,856
$Np^{4+} + e^- \Rightarrow Np^{3+}$ +0,147
$NpO_2^+ + 4H^+ + e- \Rightarrow Np^{4+} + 2H_2O$ +0,749
$Np(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Np + 3H_2O$ - 1,420
$NpO_2^{2+} + e^- \Rightarrow NpO_2^+$ +1,130
$NpO_2 + H_2O + H^+ + e^- \Rightarrow Np(OH)_3$ - 0,962
$NpO_2OH + H^+ + e^- \Rightarrow NpO_2 + H_2O$ +1,253
$Np(OH)_4 + H^+ + e^- \Rightarrow Np(OH)_3 + H_2O$ - 0,928
$NpO_2(OH)_2 + H^+ + e^- \Rightarrow NpO_2OH + H_2O$ +1.1310

Nichel

$Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$ - 0,257
$NiO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ni + H_2O$ +0,116
$Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ni + 2H_2O$ +0,110
$Ni(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Ni + 2OH^-$ - 0,72
$Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Ni^{2+} + 3H_2O$ +1,753
$Ni_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \Rightarrow 3Ni^{2+} + 4H_2O$ +1,977
$HNiO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Ni + 2H_2O$ +0,648

Niobio

$Nb^{3+} + 3e^- \Rightarrow Nb$ - 1,099
$NbO + 2H^+ +2e^- \Rightarrow Nb + H_2O$ - 0,733
$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow 2Nb + 5H_2O$ - 0,644
$NbO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow NbO + H_2O$ - 0,625

Nobelio

$No^{3+} + 3e^- \Rightarrow No$ - 2,5

Olmio

$Ho^{3+} + 3e^- \Rightarrow Ho$ - 2,319
$Ho_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Ho + 3H_2O$ - 1,937
$Ho(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Ho + 3OH^-$ - 2,77

Oro

$Au^+ + e^- \Rightarrow Au$ +1,691
$Au^{3+} + 3e^- \Rightarrow Au$ +1,498
$AuO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Au^{3+} + 2H_2O$ +2,507
$2AuO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Au_2O_{3(\alpha)} + H_2O$ +2,630
$2AuO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Au_2O_{3(\beta)} + H_2O$ +2,465
$AuO_2 + H_2O + H^+ + e^- \Rightarrow Au(OH)_3$ + 2,305
$H_2AuO_2^- + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Au^+ + 3H_2O$ +1,849
$HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 2e^- \Rightarrow Au^+ + 3H_2O$ +2,243

Osmio

$H_2OsO_5 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow Os + 5H_2O$ +0,850
$OsO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow Os + 4H_2O$ +0,994
$OsO_{4(s)} + 2e^- \Rightarrow OsO_4^{2-}$ +0,402
$OsO_{4(g)} + 2e^- \Rightarrow OsO_4^{2-}$ +0,463
$OsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow OsO_2 + 2H_2O$ +1,607
$HOsO_5^- + H^+ + 2e^- \Rightarrow OsO_4^{2-} + H_2O$ +0,714
$OsO_5^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow OsO_4^{2-} + H_2O$ +1,142
$Os(OH)_4 + 4e^- \Rightarrow Os + 4OH^-$ - 0,12

Ossigeno

$O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$ +2,421
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$ +0,401
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$ a pH = 7 +0,81
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ +1,229
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ a pH = 7 +0,81
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O_{2(aq)}$ +0,6824
$O_2 + e^- \Rightarrow O_2^-$ - 0,563
$O_2 + H_2O + 2e^- \Rightarrow HO_2^- + OH^-$ - 0,076
$O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 3H_2O$ +1,511
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow O_2 + H_2O$ +2,076
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2O$ +1,776
$O_3 + H_2O + 2e^- \Rightarrow O_2 + 2OH^-$ +1,24
$OH_{(g)} + H^+ + e^- \Rightarrow H_2O$ +2,85
$HO_{2(aq)} + H^+ + e^- \Rightarrow H_2O_2$ +1,495
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow O + H_2O$ +0,037
$HO_2^- + H_2O + e^- \Rightarrow OH_{(aq)} + 2OH^-$ - 0,245
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow 3OH^-$ +0,878
$H_2O_2 + H^+ + e^- \Rightarrow OH + H_2O$ +0,71
$O_2^- + H_2O + e^- \Rightarrow OH^- + HO_2^-$ +0,413
$OH + e- \Rightarrow OH^-$ +2,02
$2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$ - 0,8277
$2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$ a pH = 7 - 0,42

Palladio

$Pd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pd$ +0,987
$PdO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pd + H_2O$ +0,917
$PdO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow PdO + H_2O$ +1,263
$Pd(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pd + 2H_2O$ +0,897
$Pd(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Pd + 2OH^-$ +0,07
$2Pd + H^+ + e^- \Rightarrow Pd_2H$ +0,048
$PdO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow PdO_2 + H_2O$ +2,030
$PdCl^+ + e^- \Rightarrow Pd + Cl^-$ +0,771
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \Rightarrow Pd + 6Cl^-$ +0,615
$PdCl_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pd + 4Cl^-$ +0,591
$PdCl_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pd + 6Cl^-$ +0,92

Piombo

$Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$ - 0,1266
$Pb^{4+} + 2e^- \Rightarrow Pb^{2+}$ +1,670
$PbO + H_2O + 2e^- \Rightarrow Pb + 2OH^-$ - 0,580
$PbO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pb + H_2O$ +0,248
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Pb^2+ + 2H_2O$ +1,455
$Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 3PbO + H_2O$ +0,972
$Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pb + 2H_2O$ +0,277
$HPbO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Pb + 2H_2O$ +0,702
$PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow HPbO_2^- + H_2O$ +1,547
$Pb(OH)_3^- (HPbO_2^- +H_2O) + 2e^- \Rightarrow Pb + 3OH^-$ - 0,54

Platino

$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$ +1,188
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pt + 4Cl^-$ +0,73
$PtBr_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pt + 4Br^-$ +0,581
$PtI_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pt + 4I^-$ +0,40
$Pt(CN)_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pt + 4CN^-$ +0,09
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$ +0,68

$PtO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pt + H_2O$ +0,980
$PtO_2 + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Pt^{2+} + 2H_2O$ +0,837
$Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Pt + 2H_2O$ +0,98
$Pt(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Pt + 2OH^-$ +0,15
$[Pt(CN)_4Cl_2]^{2-} + 2e^- \Rightarrow Pt(CN)_4^{2-} + 2Cl^-$ +0,89
$PtI_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow PtI_4^{2-} + 2I^-$ +0,39

Plutonio
$Pu^{3+} + 3e^- \Rightarrow Pu$ - 2,031
$Pu^{4+} + e^- \Rightarrow Pu^{3+}$ +0,97
$PuO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Pu^{3+} + 2H_2O$ +0,862
$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow Pu^{3+} + 2H_2O$ +1,017
$Pu(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Pu + 3H_2O$ -1,592
$Pu(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Pu + 3OH^-$ - 2,42
$Pu(OH)_4 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Pu^{3+} + 4H_2O$ +1,182
$PuO_2^{2+} + e^- \Rightarrow PuO_2^+$ +0,928
$PuO_2OH + H^+ + e^- \Rightarrow PuO_2 + H_2O$ +1,908
$PuO_2(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow PuO_2 + 2H_2O$ +1,485
$Pu(OH)_4 + e^- \Rightarrow Pu(OH)_3 + OH^-$ - 0,963

Polonio
$Po^{2+} + 2e^- \Rightarrow Po$ +0,651
$Po^{3+} + 3e^- \Rightarrow Po$ +0,56
$Po^{4+} + 4e^- \Rightarrow Po$ +0,76
$PoO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Po + 2H_2O$ +0,724
$PoO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow Po + 3H_2O$ +0,748
$Po + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow PoH_2$ - 1,000
$PoO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow PoO_2 + H_2O$ +1,524
$Po(Cl)_4^{2-} + 2e^- \Rightarrow Po + 4Cl^-$ +0,38
$Po(Cl)_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow Po(Cl)_4^{2-} + 2Cl^-$ +0,72

Potassio
$K^+ + e^- \Rightarrow K$ - 2,931
$K + H^+ + e^- \Rightarrow KH_{(s)}$ +0,386
$K^+ + H^+ + 2e^- \Rightarrow KH_{(s)}$ - 1,270

Praseodimio
$Pr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Pr$ - 2,462
$Pr^{4+} + e^- \Rightarrow Pr^{3+}$ +2,860
$Pr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Pr + 3H_2O$ - 2,018
$Pr(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Pr + 3OH^-$ - 2,85
$Pr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Pr + 3H_2O$ - 1,829
$PrO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Pr^{3+} + 2H_2O$ +2,761

Promezio
$Pm^{3+} + 3e^- \Rightarrow Pm$ - 2,423
$Pm_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Pm + 3H_2O$ - 2,008
$Pm(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Pm + 3OH^-$ - 2,84

Protoattinio
$Pa^{3+} + 3e^- \Rightarrow Pa$ - 1,95
$Pa^{4+} + 4e^- \Rightarrow Pa$ - 1,7
$PaO_2^+ + 4H^+ + 5e^- \Rightarrow Pa + 2H_2O$ - 1,0
$PaO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Pa^{3+} + 2H_2O$ - 0,5

Radio
$Ra^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ra$ - 2,916
$Ra^+ + e^- \Rightarrow Ra$ - 3,859
$RaO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ra + H_2O$ - 1,319

Rame
$Cu^+ + e^- \Rightarrow Cu$ +0,521
$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$ +0,337
$CuO + 2H^+ + e^- \Rightarrow Cu^+ + H_2O$ +0,620
$CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Cu + 2H_2O$ +1,515
$Cu_2O + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2Cu + 2OH^-$ - 0,358
$2Cu(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Cu_2O + H_2O + 2OH^-$ - 0,080

Renio
$Re + e^- \Rightarrow Re^-$ - 0,400
$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Re + 2H_2O$ +0,2513
$ReO_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow Re + 4OH^-$ - 0,577
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- \Rightarrow Re + 4H_2O$ +0,362
$ReO_4^- + 2H_2O + 3e^- \Rightarrow ReO_2 + 4OH^-$ - 0,594
$2ReO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Re_2O_3 + H_2O$ +0,375
$ReO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow ReO_2 + H_2O$ +0,392
$ReO_2 + 4H^+ + e^- \Rightarrow Re^{3+} + 2H_2O$ +0,157
$ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \Rightarrow Re^{3+} + 4H_2O$ +0,795
$ReO_4^- + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow Re^- + 4H_2O$ +0,273

Rodio
$Rh^+ + e^- \Rightarrow Rh$ +0,600
$Rh^{2+} + 2e^- \Rightarrow Rh$ +0,600
$Rh^{3+} + 3e^- \Rightarrow Rh$ +0,800
$Rh_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Rh + H_2O$ +0,796
$Rh_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2Rh^+ + 3H_2O$ +0,975
$Rh_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2RhO + H_2O$ +0,871
$2RhO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^- \Rightarrow Rh_2O_3 + 5H_2O$ +2,211
$RhO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow RhO_2 + 2H_2O$ +2,452

Rubidio
$Rb^+ + e^- \Rightarrow Rb$ - 2,925
$Rb + H^+ + e^- \Rightarrow RbH$ +0,317
$Rb^+ + H^+ + 2e^- \Rightarrow RbH$ - 1,304

Rutenio
$Ru^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ru$ +0,45
$Ru^{3+} + e^- \Rightarrow Ru^{2+}$ +0,2487
$Ru(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ru + 4H_2O$ +0,68
$Ru_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Ru + 3H_2O$ +0,738
$RuO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow Ru + 4H_2O$ +1,193
$RuO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ru + 2H_2O$ +0,788
$H_2RuO_5 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow RuO_2 + 3H_2O$ +1,400
$RuO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow RuO_2 + 2H_2O$ +1,533
$HRuO_5^- + H^+ + e^- \Rightarrow RuO_4^- + H_2O$ +1,660
$RuCl_5^{2-} + 3e^- \Rightarrow Ru + 5Cl^-$ +0,601

Samario
$Sm^{3+} + 3e^- \Rightarrow Sm$ - 2,414
$Sm^{2+} + 2e^- \Rightarrow Sm$ - 3,121
$Sm_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Sm + 3H_2O$ - 2,004
$Sm(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Sm + 3OH^-$ - 2,83

Scandio

Reazione	E°
$Sc^{3+} + 3e^- \Rightarrow Sc$	- 2,077
$Sc(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Sc + 3OH^-$	- 2,61
$Sc(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow Sc + 3H_2O$	-1,784
$Sc_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Sc + 3H_2O$	- 1,591
$ScOH^{2+} + 3e^- \Rightarrow Sc + H_2O$	- 1,980

Selenio

Reazione	E°
$Se + 2e^- \Rightarrow Se^{2-}$	- 0,924
$Se + H^+ + 2e^- \Rightarrow HSe^-$	- 0,510
$Se + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2Se_{(aq)}$	- 0,399
$Se + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2Se_{(g)}$	- 0,369
$SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow Se + 3H_2O$	+0,875
$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Rightarrow Se + 6OH^-$	- 0,366
$HSeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow Se + 3H_2O$	+0,788
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Se + 3H_2O$	+0,740
$SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow HSeO_3^- + H_2O$	+1,075
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \Rightarrow SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05
$HSeO_4^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2SeO_3 + H_2O$	+1,090

Silicio

Reazione	E°
$SiO_{2(quarzo)} + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Si + 2H_2O$	- 0,857
$H_2SiO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Si + 3H_2O$	- 0,780
$HSiO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow Si + 3H_2O$	- 0,632
$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow Si + 3H_2O$	- 0,455
$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \Rightarrow Si + 6OH^-$	- 1,697
$Si + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow SiH_{4(g)}$	- 0,102
$SiF_6^{2-} + 4e^- \Rightarrow Si + 6F^-$	- 1,24

Sodio

Reazione	E°
$Na^+ + e^- \Rightarrow Na$	- 2,7147
$Na + H^+ + e^- \Rightarrow NaH_{(s)}$	+0,390
$Na^+ + H^+ + 2e^- \Rightarrow NaH_{(s)}$	- 1,162

Stagno

Reazione	E°
$Sn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Sn$	- 0,1375
$Sn^{4+} + 2e^- \Rightarrow Sn^{2+}$	+0,151
$SnO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Sn + H_2O$	- 0,104
$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Sn + 2H_2O$	- 0,106
$Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Sn + 4H_2O$	- 0,008
$Sn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Sn + 2H_2O$	- 0,091
$Sn(OH)^{3-}$ $(HSnO_2^- + H_2O) + 2e^- \Rightarrow Sn + 3OH^-$	- 0,909
$HSnO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Sn + 2H_2O$	+0,333
$SnO_3^{2-} + 6H^+ + 2e^- \Rightarrow Sn^{2+} + 3H_2O$	+0,844
$SnF_6^{2-} + 4e^- \Rightarrow Sn + 6F^-$	- 1,510
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \Rightarrow HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	- 0,93

Stronzio

Reazione	E°
$Sr^{2+} + 2e^- \Rightarrow Sr$	- 2,89
$Sr(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Sr + 2H_2O$	- 2,047
$Sr(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Sr + 2OH^-$	- 2,875
$Sr + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow SrH_2$	+0,718
$Sr^{2+} + 2H^+ + 4e^- \Rightarrow SrH_2$	- 1,086
$SrO + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow SrH_2 + H_2O$	- 0,477
$SrO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow SrO + H_2O$	+1,116
$SrO_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Sr(OH)_2$	- 1,491
$SrOH^+ + 2e^- \Rightarrow Sr + OH^-$	- 2,913

Tallio

Reazione	E°
$Tl^+ + e^- \Rightarrow Tl$	- 0,336
$Tl^{3+} + 2e^- \Rightarrow Tl^+$	+1,252
$Tl_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2Tl + H_2O$	+0,512
$Tl_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2Tl^+ + 3H_2O$	+1,329
$Tl(OH)_3 + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Tl^+ + 3H_2O$	+1,189
$Tl(OH)_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow TlOH + 2H_2O$	+0,778
$Tl(OH)_3 + 2e^- \Rightarrow TlOH + 2OH^-$	- 0,05
$TlOH + e^- \Rightarrow Tl + OH^-$	+0,343

Tantalio

Reazione	E°
$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \Rightarrow 2Ta + 5H_2O$	- 0,812

Tecnezio

Reazione	E°
$Tc^{2+} + 2e^- \Rightarrow Tc$	+0,400
$TcO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Tc + 2H_2O$	+0,272
$HTcO_4 + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow TcO_2 + 2H_2O$	+0,740
$TcO_4^- + 8H^+ + 7e^- \Rightarrow Tc + 4H_2O$	+0,472
$HTcO_4 + H^+ + e^- \Rightarrow TcO_3 + H_2O$	+0,707

Tellurio

Reazione	E°
$Te + 2e^- \Rightarrow Te^{2-}$	- 1,143
$Te^{4+} + 4e^- \Rightarrow Te$	+0,568
$Te + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2Te_{(g)}$	- 0,718
$2Te + 2e_- \Rightarrow Te_2^{2-}$	- 0,790
$Te + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2Te_{(aq)}$	- 0,739
$Te_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2Te_{(g)}$	- 0,595
$Te_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2Te_{2(g)}$	- 0,365
$Te_2^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HTe^-$	- 0,795
$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Te + 2H_2O$	+0,529
$H_2TeO_4 + 8H^+ + 8e^- \Rightarrow H_2Te_{(aq)} + 4H_2O$	+0,329
$TeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow Te + 3H_2O$	+0,827
$HTeO_4^- + H^+ + 2e^- \Rightarrow TeO_3^{2-} + H_2O$	+0,584
$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow TeO_3^{2-} + H_2O$	+0,892
$HTeO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow Te + 3H_2O$	+0,713

Terbio

Reazione	E°
$Tb^{3+} + 3e^- \Rightarrow Tb$	- 2,391
$Tb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Tb + 3H_2O$	- 1,999
$Tb(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Tb + 3OH^-$	- 2,79

Titanio

Reazione	E°
$Ti^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ti$	- 1,628
$Ti^{3+} + 2e^- \Rightarrow Ti^{2+}$	- 0,368
$Ti^{4+} + e^- \Rightarrow Ti^{3+}$	0,000
$TiO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Ti + H_2O$	- 1,306
$Ti_2O_3 + 6H_+ + 6e^- \Rightarrow 2Ti + 3H_2O$	- 1,245
$TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Ti + 2H_2O$	- 1,0726
$2Ti_3O_5 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 3Ti_2O_3 + H_2O$	- 0,490
$Ti_3O_5 + 4H_2O + H^+ + e^- \Rightarrow 3Ti(OH)_3$	- 1,178
$HTiO_3^- + 5H^+ + 2e^- \Rightarrow Ti^{2+} + 3H_2O$	+0,362

Torio

$Th^{4+} + 4e^- \Rightarrow Th$	- 1,899
$ThO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Th + 2H_2O$	- 1,789
$Th(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Th + 4H_2O$	- 1,650
$Th(OH)_4 + 4e^- \Rightarrow Th + 4OH^-$	- 2,48

Tulio

$Tm^{3+} + 3e^- \Rightarrow Tm$	- 2,278
$Tm_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Tm + 3H_2O$	- 1,913
$Tm(OH)_3 + 3e^- \Rightarrow Tm + 3OH^-$	- 2,74

Tungsteno (Wolframio)

$WO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow W + 2H_2O$	- 0,019
$WO_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow W + 3H_2O$	- 0,090
$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow W_2O_5 + H_2O$	- 0,029
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow W + 4H_2O$	+0,049

Uranio

$U^{3+} + 3e^- \Rightarrow U$	- 1,798
$U^{4+} + e^- \Rightarrow U^{3+}$	- 0,607
$UO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow U + H_2O$	- 1,438
$UO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow U + 2H_2O$	- 1,444
$U(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow U + 4H_2O$	- 1,353
$UO_3 + H_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow U(OH)_4$	+0,475
$U + 3H^+ + 3e^- \Rightarrow UH_3$	+0,256
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,327
$UO^{2+} + 4H^+ + e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,612
$U_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow 2U + 3H_2O$	- 1,346
$U_3O_8 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 3UO_2 + 2H_2O$	+0,533
$UO_4^{2-} + 4H_2O + 2e^- \Rightarrow U(OH)_4 + 4OH^-$	- 1,618
$UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow U(OH)_4$	+0,186
$UO_3 \cdot H_2O = H_2UO_4 = UO_2(OH)_2$	

Vanadio

$V^{2+} + 2e^- \Rightarrow V$	- 1,186
$V^{3+} + e^- \Rightarrow V^{2+}$	- 0,256
$V_2O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2V + 2H_2O$	- 0,820
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \Rightarrow V^{3+} + H_2O$	+0,359
$V(OH)^{4+} + 2H^+ + e^- \Rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00
$V_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow V_2O_2 + H_2O$	- 0,549
$V_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow V_2O_3 + H_2O$	+0,210
$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- \Rightarrow 2VO^{2+} + 3H_2O$	+0,958
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \Rightarrow VO^{2+} + H_2O$	+0,991
$VO^{2+} + e^- \Rightarrow VO^+$	- 0,044
$HV_2O_5^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$	+0,515
$2H_2VO_4^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O$	+0,719
$2HVO_4^{2-} + 5H^+ + 2e^- \Rightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O$	+1,281
$2VO_4^{3-} + 7H^+ + 2e^- \Rightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O$	+1,962
$H_3V_2O_7^- + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow HV_2O_5^- + 2H_2O$	+0,501
$HV_6O_{17}^{3-} + 16H_2O + 30e_- \Rightarrow 6V + 33OH^-$	- 1,154

Zinco

$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	- 0,7628
$ZnO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow Zn + H_2O$	- 0,439
$Zn(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Zn + 2OH^-$	- 1,245
$Zn(OH)_4^{2-}$ $(ZnO_2^{2-} + 2H_2O) + 2e^- \Rightarrow Zn + 4OH^-$	- 1,214
$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Zn + 2H_2O$	+0,441
$HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^- \Rightarrow Zn + 2H_2O$	+0,054
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \Rightarrow Zn + 2OH^-$	- 1,183

Zirconio

$Zr^{4+} + 4e^- \Rightarrow Zr$	- 1,529
$ZrO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Zr + 2H_2O$	- 1,456
$ZrO^{2+} + 4e^- \Rightarrow Zr + H_2O$	- 1,570
$Zr(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Zr + 4H_2O$	- 1,553
$ZrO(OH)_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Zr + 3H_2O$	- 1,553
$H_2ZrO_3 + H_2O + 4e^- \Rightarrow Zr + 4OH^-$	- 2,361
$HZrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \Rightarrow Zr + 3H_2O$	- 1,276

Zolfo

$S + H^+ + 2e^- \Rightarrow HS^-$	- 0,065
$S + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2S_{(aq)}$	+0,142
$S + 2e^- \Rightarrow S^{2-}$	- 0,4763
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow S + 4H_2O$	+0,3572
$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- \Rightarrow S + 4H_2O$	+0,339
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,172
$S_2O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2HSO_3^-$	+0,455
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow S + 3H_2O$	+0,45
$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow S + 2H_2O$	+0,451
$S_4O_6^{2-} + 12\ H^+ + 10e^- \Rightarrow 4S + 6H_2O$	+0,416
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2S + 3H_2O$	+0,4643
$S_2O_6^{2-} + 12H^+ + 10e^- \Rightarrow 2S + 6H_2O$	+0,472
$S_2O_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \Rightarrow 2S + 4H_2O$	+0,6408
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \Rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,010
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	- 0,09
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \Rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,90
$2S + 2e^- \Rightarrow S_2^{2-}$	- 0,4284
$3S + 2e^- \Rightarrow S_3^{2-}$	- 0,3897
$4S + 2e^- \Rightarrow S_4^{2-}$	- 0,3604
$5S + 2e^- \Rightarrow S_5^{2-}$	- 0,3403
$SO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow S + H_2O$	+1,507
$2HSO_3^- + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,491

20.8 Elementi chimici (massa, configurazione elettronica, nox, etimo)

Ordinati per simbolo

Elemento	*Simbolo*	*Z*	*massa*	*configurazione*	*nox*
Attinio	Ac	89	227,0278	$(Rn)6d^{1}7s^{2}$	+3
Argento	Ag	47	107,8682	$(Kr)4d^{10}5s^{1}$	+1 +2
Alluminio	Al	13	26,981539	$(Ne)3s^{2}3p^{1}$	+3
Americio	Am	95	(243)	$(Rn)5f^{7}6d^{0}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Argon	Ar	18	39,948	$(Ne)3s^{2}3p^{6}$	
Arsenico	As	33	74,92159	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{3}$	+3 +5 -3
Astato	At	85	(210)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{5}$	+1 +3 +5 +7 -1
Oro	Au	79	196,96654	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{1}$	+3 +1
Boro	B	5	10,811	$(He)2s^{2}2p^{1}$	+3
Bario	Ba	56	137,327	$(Xe)6s^{2}$	+2
Berillio	Be	4	9,012182	$(He)2s^{2}$	+2
Bismuto	Bi	83	208,98037	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{3}$	+3 +5
Berkelio	Bk	97	(247)	$(Rn)5f^{9}6d^{0}7s^{2}$	+4 +3
Bromo	Br	35	79,904	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{5}$	+1 +5 +3 +7 -1
Carbonio	C	6	12,011	$(He)2s^{2}2p^{2}$	+4 +2 -4
Calcio	Ca	20	40,078	$(Ar)4s^{2}$	+2
Cadmio	Cd	48	112,411	$(Kr)4d^{10}5s^{2}$	+2
Cerio	Ce	58	140,115	$(Xe)4f^{1}5d^{1}6s^{2}$	+3 +4
Californio	Cf	98	(251)	$(Rn)5f^{10}6d^{0}7s^{2}$	+4 +3
Cloro	Cl	17	35,4527	$(Ne)3s^{2}3p^{5}$	+1 +3 +5 +7 -1
Curio	Cm	96	(247)	$(Rn)5f^{7}6d^{1}7s^{2}$	+4 +3
Cobalto	Co	27	58,93320	$(Ar)3d^{7}4s^{2}$	+2 +3
Cromo	Cr	24	51,9961	$(Ar)3d^{5}4s^{1}$	+6 +3 +2
Cesio	Cs	55	132,90543	$(Xe)6s^{1}$	+1
Rame	Cu	29	63,546	$(Ar)3d^{1o}4s^{1}$	+2 +1
Disprosio	Dy	66	162,50	$(Xe)4f^{10}5d^{0}6^{2}$	+3
Erbio	Er	68	167,26	$(Xe)4f^{12}5d^{0}6s^{2}$	+3
Einstenio	Es	99	(252)	$(Rn)5f^{11}6d^{0}7s^{2}$	+3
Europio	Eu	63	151,965	$(Xe)4f^{7}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Fluoro	F	9	18,9984032	$(He)2s^{2}2p^{5}$	-1
Ferro	Fe	26	55,847	$(Ar)3d^{6}4s^{2}$	+3 +2 +6 -2
Fermio	Fm	100	(257)	$(Rn)5f^{12}6d^{0}7s^{2}$	+3
Francio	Fr	87	(223)	$(Rn)7s^{1}$	+1
Gallio	Ga	31	69,723	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{1}$	+3
Gadolinio	Gd	64	157,25	$(Xe)4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	+3
Germanio	Ge	32	72,61	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{2}$	+4
Idrogeno	H	1	1,00794	$1s^{1}$	+1 -1
Hahnio	Ha	105	(262)	$(Rn)5f^{14}6d^{3}7s^{2}$	
Elio	He	2	4,002602	$1s^{2}$	
Afnio	Hf	72	178,49	$(Xe)4f^{14}5d^{2}6s^{2}$	+4
Mercurio	Hg	80	200,59	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}$	+2 +1
Olmio	Ho	67	164,93032	$(Xe)4f^{11}5d^{0}6s^{2}$	+3
Iodio	I	53	126,90447	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{5}$	+1 +5 +7 -1
Indio	In	49	114,818	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{1}$	+3
Iridio	Ir	77	192,22	$(Xe)4f^{14}5d^{7}6s^{2}$	+1 +2 +3 +4 +6 -1
Potassio	K	19	39,0983	$(Ar)4s^{1}$	+1

Elemento	*Simbolo*	*Z*	*massa*	*configurazione*	*nox*
Kripton	Kr	36	83,80	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{6}$	+2
Lantanio	La	57	138,9055	$(Xe)5d^{1}6s^{2}$	+3
Litio	Li	3	6,941	$(He)2s^{1}$	+1
Laurenzio	Lr	103	(260)	$(Rn)5f^{14}6d^{1}7s^{2}$	+3
Lutezio	Lu	71	174,967	$(Xe)4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	+3
Mendelevio	Md	101	(258)	$(Rn)5f^{13}6d^{0}7s^{2}$	+3
Magnesio	Mg	12	24,3050	$(Ne)3s^{2}$	+2
Manganese	Mn	25	54,9493805	$(Ar)3d^{5}4s^{2}$	+7 +6 +4 +3 +2 -1
Molibdeno	Mo	42	95,94	$(Kr)4d^{5}5s^{1}$	+6 +5 +4 +3 +2
Azoto	N	7	14,00674	$(He)2s^{2}2p^{3}$	+3 +5 +4 +2 -3
Sodio	Na	11	22,989768	$(Ne)3s^{1}$	+1
Niobio	Nb	41	92,90638	$(Kr)4d^{4}5s^{1}$	+5 +3
Neodimio	Nd	60	144,24	$(Xe)4f^{4}5d^{0}6s^{2}$	+3
Neon	Ne	10	20,1797	$(He)2s^{2}2p^{6}$	
Nichel	Ni	28	58,6934	$(Ar)3d^{8}4s^{2}$	+2 +3
Nobelio	No	102	(259)	$(Rn)5f^{14}6d^{0}7s^{2}$	+3 +2
Nettunio	Np	93	(237)	$(Rn)5f^{4}6d^{1}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Ossigeno	O	8	15,9994	$(He)2s^{2}2p^{4}$	-2 -1
Osmio	Os	76	190,23	$(Xe)4f^{14}5d^{6}6s^{2}$	+2 +3 +4 +6 +8 -2
Fosforo	P	15	30,973762	$(Ne)3s^{2}3p^{3}$	+3 +5 +4 -3
Protoattinio	Pa	91	231,03588	$(Rn)5f^{2}6d^{1}7s^{2}$	+5 +4
Piombo	Pb	82	207,19	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{2}$	+4 +2
Palladio	Pd	46	106,42	$(Kr)4d^{10}5s^{0}$	+2 +4
Promezio	Pm	61	146,92	$(Xe)4f^{5}5d^{0}6s^{2}$	+3
Polonio	Po	84	(209)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{4}$	+2 +4 +6
Praseodimio	Pr	59	140,90765	$(Xe)4f^{3}5d^{0}6s^{2}$	+3 +4
Platino	Pt	78	195,08	$(Xe)4f^{14}5d^{9}6s^{1}$	+2 +4
Plutonio	Pu	94	(239)	$(Rn)5f^{6}6d^{0}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Radio	Ra	88	226,0254	$(Rn)7s^{2}$	+2
Rubidio	Rb	37	85,4678	$(Kr)5s^{1}$	+1
Renio	Re	75	186,207	$(Xe)4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	+7 +6 +4 +2 -1
Rutherfordio (Kurciatovio)	Rf (Ku)	104	(261)	$(Rn)5f^{14}6d^{2}7s^{2}$	
Rodio	Rh	45	102,90550	$(Kr)4d^{8}5s^{1}$	+1 +2 +3 +4 +5
Radon	Rn	86	(222)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{6}$	
Rutenio	Ru	44	101,07	$(Kr)4d^{7}5s^{1}$	+2 +3 +4 +6 +8 -2
Zolfo	S	16	32,066	$(Ne)3s^{2}3p^{4}$	+2 +4 +6 -2
Antimonio	Sb	51	121,757	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{3}$	+3 +5 -3
Scandio	Sc	21	44,955910	$(Ar)3d^{1}4s^{2}$	+3
Selenio	Se	34	78,96	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{4}$	+2 +4 +6 -2
Silicio	Si	14	28,0855	$(Ne)3s^{2}3p^{2}$	+4 -4
Samario	Sm	62	150,36	$(Xe)4f^{6}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Stagno	Sn	50	118,710	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{2}$	+4 +2
Stronzio	Sr	38	87,62	$(Kr)5s^{2}$	+2
Tantalio	Ta	73	180,9479	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}$	+5
Terbio	Tb	65	158,92534	$(Xe)4f^{9}5d^{0}6s^{2}$	+3 +4
Tecnezio	Tc	43	(98)	$(Kr)4d^{6}5s^{1}$	+7
Tellurio	Te	52	127,60	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{4}$	+2 +4 +6 -2
Torio	Th	90	232,0381	$(Rn)5f^{0}6d^{2}7s^{2}$	+4
Titanio	Ti	22	47,88	$(Ar)3d^{2}4s^{2}$	+4 +3
Tallio	Tl	81	204,3833	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{1}$	+3 +1

Elemento	*Simbolo*	*Z*	*massa*	*configurazione*	*nox*
Tullio	Tm	69	168,93421	$(Xe)4f^{13}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Uranio	U	92	238,0289	$(Rn)5f^{3}6d^{1}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Vanadio	V	23	50,9415	$(Ar)3d^{3}4s^{2}$	+5 +4 +3 +2
Tungsteno (Wolframio)	W	74	183,84	$(Xe)4f^{14}5d^{4}6s^{2}$	+6 +5 +4 +3 +2
Xeno	Xe	54	131,29	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{6}$	+6 +4 +2
Ittrio	Y	39	88,90585	$(Kr)4d^{1}5s^{2}$	+3
Itterbio	Yb	70	173,04	$(Xe)4f^{14}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Zinco	Zn	30	65,39	$(Ar)3d^{10}4s^{2}$	+2
Zirconio	Zr	40	91,224	$(Kr)4d^{2}5s^{2}$	+4

Ordinati per nome

Elemento	*Simbolo*	*Z*	*massa*	*configurazione*	*nox*
Afnio	Hf	72	178,49	$(Xe)4f^{14}5d^{2}6s^{2}$	+4
Alluminio	Al	13	26,981539	$(Ne)3s^{2}3p^{1}$	+3
Americio	Am	95	(243)	$(Rn)5f^{7}6d^{0}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Antimonio	Sb	51	121,757	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{3}$	+3 +5 -3
Argento	Ag	47	107,8682	$(Kr)4d^{10}5s^{1}$	+1 +2
Argon	Ar	18	39,948	$(Ne)3s^{2}3p^{6}$	
Arsenico	As	33	74,92159	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{3}$	+3 +5 -3
Astato	At	85	(210)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{5}$	+1 +3 +5 +7 -1
Attinio	Ac	89	227,0278	$(Rn)6d^{1}7s^{2}$	+3
Azoto	N	7	14,00674	$(He)2s^{2}2p^{3}$	+3 +5 +4 +2 -3
Bario	Ba	56	137,327	$(Xe)6s^{2}$	+2
Berillio	Be	4	9,012182	$(He)2s^{2}$	+2
Berkelio	Bk	97	(247)	$(Rn)5f^{9}6d^{0}7s^{2}$	+4 +3
Bismuto	Bi	83	208,98037	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{3}$	+3 +5
Boro	B	5	10,811	$(He)2s^{2}2p^{1}$	+3
Bromo	Br	35	79,904	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{5}$	+1 +5 +3 +7 -1
Cadmio	Cd	48	112,411	$(Kr)4d^{10}5s^{2}$	+2
Calcio	Ca	20	40,078	$(Ar)4s^{2}$	+2
Californio	Cf	98	(251)	$(Rn)5f^{10}6d^{0}7s^{2}$	+4 +3
Carbonio	C	6	12,011	$(He)2s^{2}2p^{2}$	+4 +2 -4
Cerio	Ce	58	140,115	$(Xe)4f^{1}5d^{1}6s^{2}$	+3 +4
Cesio	Cs	55	132,90543	$(Xe)6s^{1}$	+1
Cloro	Cl	17	35,4527	$(Ne)3s^{2}3p^{5}$	+1 +3 +5 +7 -1
Cobalto	Co	27	58,93320	$(Ar)3d^{7}4s^{2}$	+2 +3
Cromo	Cr	24	51,9961	$(Ar)3d^{5}4s^{1}$	+6 +3 +2
Curio	Cm	96	(247)	$(Rn)5f^{7}6d^{1}7s^{2}$	+4 +3
Disprosio	Dy	66	162,50	$(Xe)4f^{10}5d^{0}6^{2}$	+3
Einstenio	Es	99	(252)	$(Rn)5f^{11}6d^{0}7s^{2}$	+3
Elio	He	2	4,002602	$1s^{2}$	
Erbio	Er	68	167,26	$(Xe)4f^{12}5d^{0}6s^{2}$	+3
Europio	Eu	63	151,965	$(Xe)4f^{7}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Fermio	Fm	100	(257)	$(Rn)5f^{12}6d^{0}7s^{2}$	+3
Ferro	Fe	26	55,847	$(Ar)3d^{6}4s^{2}$	+3 +2 +6 -2
Fluoro	F	9	18,9984032	$(He)2s^{2}2p^{5}$	-1
Fosforo	P	15	30,973762	$(Ne)3s^{2}3p^{3}$	+3 +5 +4 -3
Francio	Fr	87	(223)	$(Rn)7s^{1}$	+1

Elemento	***Simbolo***	***Z***	***massa***	***configurazione***	***nox***
Gadolinio	Gd	64	157,25	$(Xe)4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	+3
Gallio	Ga	31	69,723	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{1}$	+3
Germanio	Ge	32	72,61	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{2}$	+4
Hahnio	Ha	105	(262)	$(Rn)5f^{14}6d^{3}7s^{2}$	
Idrogeno	H	1	1,00794	$1s^{1}$	+1 -1
Indio	In	49	114,818	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{1}$	+3
Iodio	I	53	126,90447	$(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{5}$	+1 +5 +7 -1
Iridio	Ir	77	192,22	$(Xe)4f^{14}5d^{7}6s^{2}$	+1 +2 +3 +4 +6 -1
Itterbio	Yb	70	173,04	$(Xe)4f^{14}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Ittrio	Y	39	88,90585	$(Kr)4d^{1}5s^{2}$	+3
Kripton	Kr	36	83,80	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{6}$	+2
Lantanio	La	57	138,9055	$(Xe)5d^{1}6s^{2}$	+3
Laurenzio	Lr	103	(260)	$(Rn)5f^{14}6d^{1}7s^{2}$	+3
Litio	Li	3	6,941	$(He)2s^{1}$	+1
Lutezio	Lu	71	174,967	$(Xe)4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	+3
Magnesio	Mg	12	24,3050	$(Ne)3s^{2}$	+2
Manganese	Mn	25	54,9493805	$(Ar)3d^{5}4s^{2}$	+7 +6 +4 +3 +2 -1
Mendelevio	Md	101	(258)	$(Rn)5f^{13}6d^{0}7s^{2}$	+3
Mercurio	Hg	80	200,59	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}$	+2 +1
Molibdeno	Mo	42	95,94	$(Kr)4d^{5}5s^{1}$	+6 +5 +4 +3 +2
Neodimio	Nd	60	144,24	$(Xe)4f^{4}5d^{0}6s^{2}$	+3
Neon	Ne	10	20,1797	$(He)2s^{2}2p^{6}$	
Nettunio	Np	93	(237)	$(Rn)5f^{4}6d^{1}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Nichel	Ni	28	58,6934	$(Ar)3d^{8}4s^{2}$	+2 +3
Niobio	Nb	41	92,90638	$(Kr)4d^{4}5s^{1}$	+5 +3
Nobelio	No	102	(259)	$(Rn)5f^{14}6d^{0}7s^{2}$	+3 +2
Olmio	Ho	67	164,93032	$(Xe)4f^{11}5d^{0}6s^{2}$	+3
Oro	Au	79	196,96654	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{1}$	+3 +1
Osmio	Os	76	190,23	$(Xe)4f^{14}5d^{6}6s^{2}$	+2 +3 +4 +6 +8 -2
Ossigeno	O	8	15,9994	$(He)2s^{2}2p^{4}$	-2 -1
Palladio	Pd	46	106,42	$(Kr)4d^{10}5s^{0}$	+2 +4
Piombo	Pb	82	207,19	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{2}$	+4 +2
Platino	Pt	78	195,08	$(Xe)4f^{14}5d^{9}6s^{1}$	+2 +4
Plutonio	Pu	94	(239)	$(Rn)5f^{6}6d^{0}7s^{2}$	+6 +5 +4 +3
Polonio	Po	84	(209)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{4}$	+2 +4 +6
Potassio	K	19	39,0983	$(Ar)4s^{1}$	+1
Praseodimio	Pr	59	140,90765	$(Xe)4f^{3}5d^{0}6s^{2}$	+3 +4
Promezio	Pm	61	146,92	$(Xe)4f^{5}5d^{0}6s^{2}$	+3
Protoattinio	Pa	91	231,03588	$(Rn)5f^{2}6d^{1}7s^{2}$	+5 +4
Radio	Ra	88	226,0254	$(Rn)7s^{2}$	+2
Radon	Rn	86	(222)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}6p^{6}$	
Rame	Cu	29	63,546	$(Ar)3d^{1o}4s^{1}$	+2 +1
Renio	Re	75	186,207	$(Xe)4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	+7 +6 +4 +2 -1
Rodio	Rh	45	102,90550	$(Kr)4d^{8}5s^{1}$	+1 +2 +3 +4 +5
Rubidio	Rb	37	85,4678	$(Kr)5s^{1}$	+1
Rutenio	Ru	44	101,07	$(Kr)4d^{7}5s^{1}$	+2 +3 +4 +6 +8 -2
Rutherfordio (Kurciatovio)	Rf (Ku)	104	(261)	$(Rn)5f^{14}6d^{2}7s^{2}$	
Samario	Sm	62	150,36	$(Xe)4f^{6}5d^{0}6s^{2}$	+3 +2
Scandio	Sc	21	44,955910	$(Ar)3d^{1}4s^{2}$	+3
Selenio	Se	34	78,96	$(Ar)3d^{10}4s^{2}4p^{4}$	+2 +4 +6 -2

Elemento	*Simbolo*	*Z*	*massa*	*configurazione*	*nox*
Silicio	Si	14	28,0855	$(Ne)3s^2 3p^2$	+4 -4
Sodio	Na	11	22,989768	$(Ne)3s^1$	+1
Stagno	Sn	50	118,710	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^2$	+4 +2
Stronzio	Sr	38	87,62	$(Kr)5s^2$	+2
Tallio	Tl	81	204,3833	$(Xe)4f^{14} 5d^3 6s^2 6p^1$	+3 +1
Tantalio	Ta	73	180,9479	$(Xe)4f^{14} 5d^3 6s^2$	+5
Tecnezio	Tc	43	(98)	$(Kr)4d^6 5s^1$	+7
Tellurio	Te	52	127,60	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^4$	+2 +4 +6 -2
Terbio	Tb	65	158,92534	$(Xe)4f^9 5d^0 6s^2$	+3 +4
Titanio	Ti	22	47,88	$(Ar)3d^2 4s^2$	+4 +3
Torio	Th	90	232,0381	$(Rn)5f^0 6d^2 7s^2$	+4
Tullio	Tm	69	168,93421	$(Xe)4f^{13} 5d^0 6s^2$	+3 +2
Tungsteno (Wolframio)	W	74	183,84	$(Xe)4f^{14} 5d^4 6s^2$	+6 +5 +4 +3 +2
Uranio	U	92	238,0289	$(Rn)5f^3 6d^1 7s^2$	+6 +5 +4 +3
Vanadio	V	23	50,9415	$(Ar)3d^3 4s^2$	+5 +4 +3 +2
Xeno	Xe	54	131,29	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^6$	+6 +4 +2
Zinco	Zn	30	65,39	$(Ar)3d^{10} 4s^2$	+2
Zirconio	Zr	40	91,224	$(Kr)4d^2 5s^2$	+4
Zolfo	S	16	32,066	$(Ne)3s^2 3p^4$	+2 +4 +6 -2

Etimologia

Afnio *Hafnia*, nome latino di Copenaghen

Alluminio *Alumen*, nome latino dell'allume (solfato doppio di alluminio e potassio) usato dai Romani come mordente per i colori.

Americio *America* - transuranico ottenuto per la prima volta nell'Università americana di Berkeley nel 1944

Antimonio *Utmund* (?), antico termine arabo. Latino *stibium*.

Argento *Argentum*, termine latino dal greco argòs (bianco, scintillante)

Argon *Argòs*, termine greco (*a-ergòn* = inerte, inattivo)

Arsenico *Arsenikòn*, termine greco (maschile), nome dato nell'antichità ai solfuri di arsenico

Astato *Ástatos*, termine greco (instabile)

Attinio *Aktìs*, termine greco (raggio)

Azoto *a-zoè*, termine greco (senza vita, inanimato), nome assegnatogli da Lavoisier perchè in un'atmosfera di azoto la vita non è possibile

Bario *Barite*, nome dato da Lavoisier al minerale in cui fu individuato l'elemento nel 1808 da Davy (dal greco *barýs* = pesante)

Berillio *Bèryllos*, termine greco di origine indiana che indicava il minerale berillo (silicato di Be e Al)

Berkelio *Berkeley*, città della California dove è stato isolato per la prima volta nel 1950

Bismuto Wiszmut, termine tedesco coniato da Paracelso , perchè estratto (*gemutet*) in Sassonia presso San Giorgio nei Prati (*in den Wiesen*)

Boro *Buraq*, termine arabo di derivazione persiana che indicava il minerale borace

Bromo *Bròmos*, termine greco (lezzo degli animali, cattivo odore), per il suo odore sgradevole

Cadmio *Cadmea*, antico nome di Tebe (fondata da Cadmo) in prossimità della cui acropoli si trovava l'ossido di zinco (terra cadmea). Il Cadmio si ottiene infatti come sottoprodotto della metallurgia dello zinco

Calcio *Calx*, termine latino (calce spenta), probabilmente dal greco *chàlix* (piccola pietra, ciotolo)

Californio *California*, stato nordamericano in cui fu scoperto nel 1950

Carbonio *Carbo*, termine latino (carbone)

Cerio *Cerere*, nome del primo asteroide scoperto tra Marte e Giove, due giorni prima della scoperta dell'elemento

Cesio *Caesius*, termine latino (azzurro verdastro), dal colore di alcune sue righe spettrali

Cloro *Chloròs*, termine greco (verde giallastro), dal colore del gas Cl_2

Cobalto *Kobolt*, termine tedesco (folletto, elfo), dalla leggenda secondo la quale i minatori tedeschi pensavano di essere beffati da uno spirito quando al posto dell'argento trovavano il Cobalto (dal greco *kòbalos* = buffone, furbo)

Cromo *Chroma*, termine greco (colore), per il colore vivace dei suoi composti

Curio *Curie*, in onore dei coniugi Pierre e Marie Curie (fisici francesi)

Disprosio *Dyspròsitos*, termine greco (difficile da ottenere)

Einstenio *Einstein*, in onore di Albert Einstein

Elio *Hèlios*, termine greco (sole), per essere stato scoperto nel 1868 nell'atmosfera solare

Erbio *Ytterby*, località svedese dove fu scoperto

Europio *Europa*

Fermio *Fermi*, in onore del fisico Enrico Fermi

Ferro *Ferrum*, termine latino (ferro)

Fluoro *Flùere*, termine latino (fluire, scorrere), poichè la fluorite (CaF_2) veniva usata per rendere più fluide le fusioni e le scorie nell'industria metallurgica, ceramica e del vetro

Fosforo *Fosfòros*, termine greco (luminifero, portatore di luce), per la sua caratteristica luminescenza

Francio *Francia*, perchè scoperto nel 1939 dalla scienziata francese Perey

Gadolinio *Gadolin*, nome dello scienziato finlandese che scoprì il minerale gadolinite

Gallio *Gallia*, antico nome della Francia e riferimento al nome dello scopritore Lecoq (il gallo)

Germanio *Germania*, perchè isolato nel 1886 dal tedesco Winkler

Idrogeno *Ýdor-ghennào*, termine greco (che genera acqua), coniato da Lavoisier

Indio *Indaco*, dal colore di una delle righe del suo spettro

Iodio *Iòdes*, termine greco (violetto), dal colore dei suoi vapori

Iridio *Iris*, termine greco (iride, arcobaleno), per i molteplici colori dei suoi composti

Itterbio *Ytterby*, località svedese in cui fu scoperto

Ittrio *Ytterby*, località svedese in cui fu scoperto

Kripton *Kryptòs*, termine greco (nascosto) poichè si trova in tracce tra i gas nobili

Lantanio *Lanthànein*, termine greco (essere nascosto), perchè piuttosto raro

Laurenzio *Lawrence*, in onore del fisico americano Ernest Lawrence

Litio *Lìthos*, termine greco (pietra) perchè usato in medicina contro il mal della pietra o calcolosi

Lutezio *Lutetia*, antico nome di Parigi, attribuitogli nel 1907 dal suo scopritore francese Urbain

Magnesio *Magnesia*, località dell'Asia minore

Manganese *Magnèsion*, termine greco bizantino (Magnesia)

Mendelevio *Mendeleev*, in onore del chimico russo

Mercurio	*Mercurio*, per il rapporto tra pianeti e metalli esistente nella tradizione alchimistica e astrologica medievale, il simbolo Hg deriva dal termine greco *ydrargyron* (argento liquido)
Molibdeno	*Mòlybdos*, termine greco (piombo) Durante il medioevo la molibdenite (MoS_2) veniva confusa con il piombo
Neodimio	*Nèos - dýdimos*, termine greco (nuovo - doppio) Elemento separato nel 1885 dal Didimio, una sostanza erroneamente ritenuta elementare e composta invece di due elementi (Neodimio e Praseodimio)
Neon	*Nèos*, termine greco (nuovo), scoperto nell'aria nel 1895
Nettunio	*Nettuno*, il dio del mare
Nichel	*Kupfer Nickel*, termine tedesco (rame del diavolo), nome dato al metallo dai minatori tedeschi che incolpavano il diavolo di non trovare il rame che cercavano
Niobio	*Niobe*, figlia di Tantalo, perchè l'elemento fu a lungo confuso con il Tantalio al quale si trova spesso associato
Nobelio	*Nobel*, in onore di Alfred Nobel
Olmio	*Holmia*, antico nome di Stoccolma, nome assegnatogli dal suo scopritore svedese (Clève) nel 1878
Oro	*Aurum*, termine latino (oro)
Osmio	*Osmè*, termine greco (odore), per l'odore pungente del suo tetrossido (OsO_4)
Ossigeno	*Oxýs--ghennào,* termine greco (produttore di acido), coniato da Lavoisier
Palladio	*Pallàs*, termine greco (la dea Atena), nome assegnato all'asteroide Pallade scoperto nello stesso periodo
Piombo	*Plumbum*, termine latino (piombo)
Platino	*Plata*, termine spagnolo (argento)
Plutonio	*Plutone*, il dio degli inferi
Polonio	*Polonia*, perchè scoperto nel 1898 dalla polacca Marie Curie
Potassio	*Pott Asche*, termine tedesco, letteralmente "cenere di vaso", cioè cenere di vegetali cotti in vaso. Il simbolo chimico deriva dal latino kalium (potassa) (arabo *al-qali* = potassa, da cui alcali)
Praseodimio	*Pràsios - dýdimos*, termine greco (verdastro - doppio), Elemento separato nel 1885 dal Didimio,una sostanza erroneamente ritenuta elementare e composta invece di due elementi (Neodimio e Praseodimio)
Promezio	*Prometeo*, figura della mitologia greca
Protoattinio	*Pròtos aktìs*, termine greco (primo raggio)
Radio	*Radium*, termine latino (raggio), poichè emette radiazioni
Radon	*Radio*, poichè si genera dal Radio per decadimento alfa
Rame	*Aes* (gen. *aeris*), termine latino (rame, bronzo). Nel latino più tardo "*aeramen*". La maggior parte del rame arrivava a Roma dall'isola di Cipro (*aes cyprium*), da cui il simbolo Cu (*Cuprum o Cyprum*)
Renio	*Reno*, il fiume europeo
Rodio	*Ròdon*, termine greco (rosa), per il colore assunto dalle soluzioni di molti suoi composti (complessi)
Rubidio	*Rùbidus*, termine latino (rosso scuro), dal colore di una delle sue righe spettrali
Rutenio	*Rutenia*, o "Piccola Russia", nome assegnatogli nel 1845 dal chimico russo Claus
Samario	*Samarskite*, nome del minerale scoperto da von Samarski in cui Lecoq individuò successivamente (1879) l'elemento

Scandio *Scandiam*, nome latino della Scandinavia, nome assegnatogli dal suo scopritore svedese (Nilson)

Selenio *Selène*, termine greco (luna), nome coniato da Berzelius, che lo scoprì nel 1817, per la sua somiglianza con il Tellurio

Silicio *Sìlex*, termine latino (selce, pietra focaia),

Sodio Soda, termine medievale che indicava il carbonato di sodio. Forse dall'arabo *sarwwad*, pianta dalle cui ceneri si ricavava la soda. Il simbolo chimico (Na) deriva dal latino *natrium*

Stagno *Stagnum*, termine latino (stagno)

Stronzio *Strontian*, località mineraria scozzese nell'Argyllshire

Tallio *Thallòs*, termine greco (germoglio), per il colore verde di una delle sue righe spettrali

Tecnezio *Technetòs*, termine greco (artificiale) perchè esistono solo suoi isotopi creati artificialmente

Tellurio *Tèllus*, termine latino (terra), nome coniato dallo scopritore Klaproth (1789) in contrapposizione all'elemento Uranio scoperto nello stesso anno

Terbio *Ytterby*, località svedese in cui fu scoperto

Titanio *Titani*, figure mitologiche figli di Urano, scoperto da Gregor (1791), il nome gli fu assegnato da Klaproth in relazione all'elemento Uranio scoperto due anni prima

Torio *Thor*, il dio scandinavo del tuono

Tulio *Thule*, antico nome della Scandinavia, nome assegnatogli dal suo scopritore svedese Clève) nel 1879

Tungsteno *Tung Sten*, termine svedese (pesante pietra), chiamato anche nella letteratura tedesca Wolframio (wolf ram = sporcizia di lupo)

Uranio *Urano*, nome coniato dallo scopritore Klaproth (1789) in omaggio alla recente (1781) scoperta del pianeta

Vanadio *Vanadis*, nome di una divinità scandinava

Xeno *Xènos*, termine greco (straniero), per la sua rarità

Zinco *Zink*, termine tedesco

Zirconio *Zircone*, minerale dal quale è stato isolato nel 1787 da Klaproth. Dal greco *Hyàkinthos* (giacinto) o dall'arabo *zargum* (color oro), per il colore di alcune varietà pregiate di zircone

Zolfo *Sulphur*, termine latino (zolfo)

20.9 Costanti fondamentali

CODATA -2006 Commitee on Data for Science and Technology

c	velocità della luce	299 792 458 · 10^{8} m s^{-1}
e	carica dell'elettrone	1,602 176 487 · 10^{-19} C
N	numero di Avogadro	6,022 141 79 ·10^{23} mol^{-1}
k	cost. di Boltzmann	1,380 650 4 · 10^{-23} J °K^{-1}
G	cost. di gravit. univers.	6,674 28 · 10^{-11} m^{3} kg^{-1} s^{-2}
h	cost. di Planck	6,626 068 96 · 10^{-34} J s
m_e	massa elettrone	9,109 382 15 · 10^{-31} kg
m_p	massa protone	1,672 621 637 · 10^{-27} kg
m_n	massa neutrone	1,674 927 211 · 10^{-27} kg
ε_o	cost. dielettrica del vuoto	8,85418782...·10^{-12} C V^{-1} m^{-1}
μ_o	permeab. magn. vuoto	1,2566370614...·10^{-6} V s^{2} C^{-1} m^{-1}
K_e	costante di Coulomb	8,98755179 · 10^{9} N m^{2} C^{-2}
F	cost. di Faraday	9,648 533 99 · 10^{4} C mol^{-1}
R	costante dei gas	8,314 472 J mol^{-1} K^{-1}
R_∞	cost. di Rydberg	1,097 373 156 852 7 · 10^{7} m^{-1}
uma (unità massa atom.)		1,660 538 782 · 10^{-27} kg
p_o	pressione normale	101325 Pa
v_o	volume molare standard	2,241 399 6 · 10^{-2} m^{3} mol^{-1}
g	accelerazione di gravità	9,80665 m s^{-2}
σ	cost. di Stefan Boltzman	5,670 400 ·10^{-8} J m^{-2} K^{-4} s^{-1}
b	cost di Wien	2,897 768 5 · 10^{-3} m K
T_o	punto solidif. acqua	273,15 K
c_1	1^ cost radiaz di Planck	3,741 771 18 · 10^{-16} J s^{-1} m^{2}
c_2	2^. cost radiaz di Planck	1,438 775 2 ·10^{-2} m K
μ_B	magnetone di Bohr	9,274 0o9 15 · 10^{-24} J T^{-1}
μ_N	magnetone nucleare	5,050 783 24 ·10^{-27} J T^{-1}
μ_p	momento magn. protone	1,410 606 662 · 10^{-26} J T^{-1}
μ_n	momento magn. neutrone	9,662 364 1 · 10^{-27} J T^{-1}
a_o	raggio di Bohr	5,291 772 085 9 · 10^{-11} m
r_e	raggio elettrom. elettrone	2,817 940 289 4 · 10^{-15} m
α	costante struttura fine	7,297 352 537 6 · 10^{-3}
λ_{Ce}	λ Compton elettrene	2,426 310 217 5 · 10^{-12} m
λ_{Cp}	λ Compton protone	1,321 409 844 6 · 10^{-15} m

Relazioni tra costanti

F = e N	R = k N	$v_o = \frac{R \cdot T_o}{p_o}$	$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 \cdot c^2 \cdot h^3}$	$u.m.a. = \frac{M_{^{12}_{6}C}}{12} = \frac{1{,}9926 \cdot 10^{-23} g}{12} = \frac{1}{N}$

$\mu_B = \gamma \cdot \hbar = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m_e}$	$R_\infty = \frac{2\pi^2 e^4 m_e K_e^2}{c \cdot h^3}$	$c_1 = 2\pi hc^2$	$c_2 = \frac{hc}{k}$	$b = \frac{c_2}{5\left(1 - e^{-\frac{c_2}{b}}\right)} = \frac{hc}{k \cdot 4{,}9651142318}$

$c^2 = \frac{1}{\varepsilon_o \mu_o}$	$a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2 K_e}$	$r_e = \frac{K_e e^2}{m_e c^2}$	$\lambda_C = \frac{h}{mc}$	$\alpha = \frac{K_e e^2}{\hbar c}$

* CGS - ELETTROSTATICO $F_e = K_e \frac{Q_1 \cdot Q_2}{R^2}$ $K_e = 1$ $c^2 = \frac{1}{\varepsilon_o \mu_o}$			
RAZIONALIZZATO $K_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{o_{es}}} = 1$		NON RAZIONALIZZATO $K_e = \frac{1}{\varepsilon_{o_{es}}} = 1$	
$\varepsilon_{o_{es}}$	$\frac{1}{4\pi} = 7{,}957747471548.... \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{o_{es}}$	1
$\mu_{o_{es}}$	$\frac{4\pi}{c^2} = 1{,}3981972968.... \cdot 10^{-20} s^2 cm^{-2}$	$\mu_{o_{es}}$	$\frac{1}{c^2} = 1{,}112650056... \cdot 10^{-21} s^2 cm^{-2}$

* CGS - ELETTROMAGNETICO $F_m = K_m \frac{P_1 \cdot P_2}{R^2}$ $K_m = 1$ $c^2 = \frac{1}{\varepsilon_o \mu_o}$			
RAZIONALIZZATO $K_m = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{o_{em}}} = 1$		NON RAZIONALIZZATO $K_m = \frac{1}{\varepsilon_{o_{em}}} = 1$	
$\varepsilon_{o_{em}}$	$\frac{4\pi}{c^2} = 1{,}3981972968.... \cdot 10^{-20} s^2 cm^{-2}$	$\varepsilon_{o_{em}}$	$\frac{1}{c^2} = 1{,}112650056... \cdot 10^{-21} s^2 cm^{-2}$
$\mu_{o_{em}}$	$\frac{1}{4\pi} = 7{,}957747471548.... \cdot 10^{-2}$	$\mu_{o_{em}}$	1

20.10 Unità di misura

PREFISSI DEI MULTIPLI E DEI SOTTOMULTIPLI DELLE UNITÀ DI MISURA

Prefisso	Nome	Simbolo
10^{18}	esa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^{9}	giga	G
10^{6}	mega	M
10^{3}	kilo	k
10^{2}	etto	h
10	deca	da
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a

FATTORI DI CONVERSIONE PER UNITA' DI MISURA DI USO COMUNE

per passare da	a	moltiplicare per
coulomb	u.e.s. (franklin)	$2{,}99792458 \cdot 10^{9}$
newton	dyn	$1 \cdot 10^{5}$
newton	chilogrammo	$1{,}0197162 \cdot 10^{-1}$
joule	erg	$1 \cdot 10^{7}$
joule	caloria	$2{,}3900574 \cdot 10^{-1}$
joule	chilowattora	$2{,}77777 \cdot 10^{-7}$
joule	chilogrammetro	$1{,}0197162 \cdot 10^{-1}$
joule	atmosfera ·litro	$9{,}86923 \cdot 10^{-3}$
joule	elettronvolt	$6{,}241506363 \cdot 10^{18}$
pascal	dyn/cm^2	$1 \cdot 10^{1}$
pascal	atmosfera	$9{,}86923 \cdot 10^{-6}$
pascal	bar	$1 \cdot 10^{-5}$
pascal	tor (mm Hg)	$7{,}5006 \cdot 10^{-3}$
pascal	kg/cm^2	$1{,}0197162 \cdot 10^{-5}$
watt	cal/ora	$8{,}60420664 \cdot 10^{2}$
watt	cavallo vapore	$1{,}35962 \cdot 10^{-3}$
watt	erg/s	$1 \cdot 10^{7}$

Per costruire coefficienti di conversione tra unità (tra loro omogenee) non poste esplicitamente in relazione nella tabella è sufficiente calcolare il rapporto tra il coefficiente dell'unità di misura finale e quello dell'unità di misura iniziale. Ad esempio il coefficiente di conversione per trasformare calorie (iniziale) in eV (finale) si calcola

$$k_{cal/eV} = \frac{k_{J/eV}}{k_{J/cal}} = \frac{6,241506363 \cdot 10^{18}}{2,3900574 \cdot 10^{-1}} = 2,6114462 \cdot 10^{19}$$

Unità di misura SI e cgs_{es}

UNITÀ FONDAMENTALI

Grandezza	SI	cgs_{es}
lunghezza	metro (m)	centimetro (cm)
massa	kilogrammo (kg)	grammo (g)
tempo	secondo (s)	secondo (s)
corrente elettrica	ampere (A)	statampere (statA)
temperatura	kelvin (K)	kelvin (K)
intensità luminosa	candela (cd)	candela (cd)
quantità di materia	mole (mol)	mole (mol)
angolo piano	radiante (rad)	radiante (rad)
angolo solido	steradiante (sr)	steradiante (sr)

UNITÀ DERIVATE

Grandezza	SI	Definizione	in unità fondamentali	cgs_{es}
Frequenza	hertz (Hz)	1Hz = 1 oscillazione s^{-1}	$1s^{-1}$	hertz (Hz)
Forza	newton (N)	1N = 1 Kg m s^{-2}	1 Kg m s^{-2}	dina (dyn)
Energia e Lavoro	joule (J)	1 J = 1N m	1Kg m^2 s^{-2}	erg (erg)
Pressione	pascal (Pa)	1 Pa = 1N m^{-2}	1 Kg s^{-2} m^{-1}	dyn cm^{-2}
Potenza	watt (W)	1 W = 1 J s^{-1}	1 Kg m^2 s^{-3}	erg s^{-1}
Carica elettrica	coulomb (C)	1 C = 1 A s	1 A s	u.e.s. = Fr = statC
Potenziale elettrico	volt (V)	1 V = 1 W A^{-1} = 1 J C^{-1}	1 Kg m^2 s^{-3} A^{-1}	statV
Capacità elettrica	farad (F)	1 F = 1C V^{-1}	1 m^{-2} s^4 Kg^{-1} A^2	statF
Resistenza elettrica	ohm (Ω)	1 Ω = 1 V A^{-1}	1 Kg m^2 s^{-3} A^{-2}	statΩ
Induttanza elettrica	henry (H)	1 H = 1 V s A^{-1}	1 Kg m^2 s^{-2} A^{-2}	statH
Flusso magnetico	weber (Wb)	1 Wb = 1 V s	1 Kg m^2 s^{-2} A^{-1}	statWb
Conduttanza elettrica	siemens (S)	1 S = 1 Ω^{-1}	1 Kg^{-2} m^{-2} s^3 A^2	Stat Ω^{-1}
Flusso luminoso	lumen (lm)	1lm = 1cd sr	1cd sr	lumen (lm)
Illuminamento	lux (lx)	1 lx = 1 lm m^{-2}	1cd sr m^{-2}	lm cm^{-2}
Luminanza o Brillanza	nit (nt)	1 nt = 1 cd m^{-2}	1 cd m^{-2}	stilb (sb) = cd cm^{-2}
Induzione magnetica	tesla (T)	1 T = 1Wb m^{-2}	1 Kg s^{-2} A^{-1}	StatT
Attività	becquerel (Bq)	1 Bq = 1 decadimento s^{-1}	1 s^{-1}	

20.11 Nomenclatura

Tabella con i primi 100 elementi chimici
(Z = numero atomico = numero di protoni)

Elemento	Simbolo	Z	Elemento	Simbolo	Z
Idrogeno	H	1	Antimonio	Sb	51
Elio	He	2	Tellurio	Te	52
Litio	Li	3	Iodio	I	53
Berillio	Be	4	Xeno	Xe	54
Boro	B	5	Cesio	Cs	55
Carbonio	C	6	Bario	Ba	56
Azoto	N	7	Lantanio	La	57
Ossigeno	O	8	Cerio	Ce	58
Fluoro	F	9	Praseodimio	Pr	59
Neon	Ne	10	Neodimio	Nd	60
Sodio	Na	11	Promezio	Pm	61
Magnesio	Mg	12	Samario	Sm	62
Alluminio	Al	13	Europio	Eu	63
Silicio	Si	14	Gadolinio	Gd	64
Fosforo	P	15	Terbio	Tb	65
Zolfo	S	16	Disprosio	Dy	66
Cloro	Cl	17	Olmio	Ho	67
Argon	Ar	18	Erbio	Er	68
Potassio	K	19	Tullio	Tm	69
Calcio	Ca	20	Itterbio	Yb	70
Scandio	Sc	21	Lutezio	Lu	71
Titanio	Ti	22	Afnio	Hf	72
Vanadio	V	23	Tantalio	Ta	73
Cromo	Cr	24	Tungsteno (Wolframio)	W	74
Manganese	Mn	25	Renio	Re	75
Ferro	Fe	26	Osmio	Os	76
Cobalto	Co	27	Iridio	Ir	77
Nichel	Ni	28	Platino	Pt	78
Rame	Cu	29	Oro	Au	79
Zinco	Zn	30	Mercurio	Hg	80
Gallio	Ga	31	Tallio	Tl	81
Germanio	Ge	32	Piombo	Pb	82
Arsenico	As	33	Bismuto	Bi	83
Selenio	Se	34	Polonio	Po	84
Bromo	Br	35	Astato	At	85
Kripton	Kr	36	Radon	Rn	86
Rubidio	Rb	37	Francio	Fr	87
Stronzio	Sr	38	Radio	Ra	88
Ittrio	Y	39	Attinio	Ac	89
Zirconio	Zr	40	Torio	Th	90
Niobio	Nb	41	Protoattinio	Pa	91
Molibdeno	Mo	42	Uranio	U	92
Tecnezio	Tc	43	Nettunio	Np	93
Rutenio	Ru	44	Plutonio	Pu	94
Rodio	Rh	45	Americio	Am	95
Palladio	Pd	46	Curio	Cm	96
Argento	Ag	47	Berkelio	Bk	97
Cadmio	Cd	48	Californio	Cf	98
Indio	In	49	Einstenio	Es	99
Stagno	Sn	50	Fermio	Fm	100

Per gli elementi con numero atomico maggiore di 100 i nomi ed i simboli derivano direttamente dal numero atomico dell'elemento utilizzando le seguenti radici numeriche:

0=**nil**	1=**un**	2=**bi**	3=**tri**	4=**quad**
5=**pent**	6=**hex**	7=**sept**	8=**oct**	9=**enn**

Le radici sono sistemate in successione seguendo il numero atomico e terminando con il suffisso "**ium**". Il simbolo è formato dalle lettere iniziali delle radici numeriche che compongono il nome.
Es:

Atomo 104	1	0	4	suffisso
	un	nil	quad	ium

nome: *Unnilquadium*
simbolo: *Unq*

Eccezioni:
nomi e simboli approvati
101 Mendelevio Md
102 Nobelio No
103 Laurenzio Lr
104 Rutherfordio Rf

nomi e simboli proposti
105 Dubnio Db
106 Seaborgio Sg
107 Bohrio Bh
108 Hassio Hs
109 Meitnerio Mt

Numero di ossidazione (nox) o stato di ossidazione (stox)

Si definisce numero di ossidazione o stato di ossidazione la carica, reale o formale, che acquista un atomo quando si assegnano convenzionalmente gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo.

La carica è reale nei composti ionici ed in tal caso coincide con il numero di cariche portate dallo ione.
Ad esempio nel cloruro di sodio NaCl, costituito da uno ione sodio Na^+ e da uno ione cloro Cl^-, il sodio presenta nox +1, mentre il cloro presenta nox -1.

La carica è formale nei composti covalenti. Ad esempio nell'acqua H_2O, gli elettroni di legame vengono assegnati all'ossigeno più elettronegativo, il quale assume perciò convenzionalmente 2 cariche negative e presenta nox -2. Ciascuno dei due idrogeni presenta quindi nox +1.

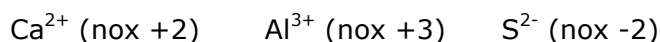
Il numero di ossidazione si scrive sopra il simbolo chimico sotto forma di numero relativo $\overset{+4}{Pb}$

Lo stato di ossidazione si scrive ad esponente del simbolo chimico o racchiuso tra parentesi tonde come numero romano Pb^{IV} Pb(IV)

Ciascun elemento chimico può presentare più di un numero di ossidazione. Vengono date di seguito alcune regole per l'attribuzione dei numeri di ossidazione.

1) il nox delle sostanze elementari (H_2, O_2, Na, Cu etc) è sempre zero poiché ci troviamo di fronte ad atomi di uno stesso elemento, aventi perciò la stessa elettronegatività.
Più in generale quando in una molecola due atomi di uno stesso elemento si uniscono con legame covalente, gli elettroni di legame non vanno attribuiti a nessuno dei due atomi.

2) Il nox di uno ione è pari alla sua carica

Ca^{2+} (nox +2) Al^{3+} (nox +3) S^{2-} (nox -2)

3) L'idrogeno presenta sempre nox +1 tranne che quando si lega direttamente con metalli più elettropositivi (**idruri)**, ed in cui ha dunque nox -1.

4) L'ossigeno ha sempre nox -2 tranne quando forma un legame covalente puro con se stesso (perossidi –O-O-) dove presenta nox -1. (secondo quanto previsto dalla regola numero 1 gli elettroni del legame tra atomi uguali non vanno attribuiti, mentre viene attribuito all'ossigeno l'altro elettrone utilizzato per legarsi ad altri elementi)

5) il fluoro, essendo l'elemento più elettronegativo della tabella periodica, ed avendo bisogno di un solo elettrone per raggiungere l'ottetto, ha sempre nox -1

6) Gli altri elementi del VII gruppo A hanno anch'essi nox -1, tranne quando si legano con elementi più elettronegativi, come ad esempio l'ossigeno, in tal caso presentano nox positivi.

7) In generale il nox più elevato di un elemento corrisponde al numero d'ordine del gruppo cui appartiene. Così gli elementi del primo gruppo presentano nox +1, quelli del secondo +2, quelli del terzo +3 e così via fino agli elementi del settimo gruppi che presentano come nox più elevato +7.

8) sempre in generale, quando un elemento presenta più di un nox, il valore di quest'ultimo diminuisce di 2 unità alla volta.
Così gli elementi del VII gruppo oltre al nox +7 possono presentare nox +5, +3, +1, -1.
gli elementi del VI gruppo oltre al nox + 6 possono presentare nox +4, +2, -2.

9) In una specie chimica neutra la somma dei nox di tutti gli atomi che la compongono deve sempre essere nulla.

10) In uno ione poliatomico la somma dei nox dei diversi atomi deve sempre essere pari alla carica totale dello ione.

Le ultime due regole ci permettono, partendo da una formula chimica, di calcolare il numero di ossidazione incognito della maggior parte degli elementi.

Ad esempio per calcolare il numero di ossidazione dello zolfo nell'anidride solforosa SO_2, procediamo come segue: ciascun atomo di ossigeno presenta nox -2; complessivamente i due atomi presentano nox -4; affichè la somma dei nox sia zero lo zolfo deve presentare nox + 4.

Calcoliamo il nox del carbonio nello ione poliatomico HCO_3^-: i tre atomi di ossigeno presentano complessivamente nox - 6, l'idrogeno presenta nox + 1. Sommando il nox dei tre atomi di ossigeno e dell'idrogeno si ottiene - 5. Affinchè la somma di tutti i nox dia la carica complessiva dello ione -1, il carbonio deve presentare nox +4.

Nomenclatura tradizionale e nomenclatura sistematica (IUPAC)

La nomenclatura ha origine dalla distinzione degli elementi in metalli e non metalli. Da qui si fanno derivare due serie parallele di composti (serie basica e serie acida).

Metallo $\xrightarrow{O_2}$ Ossido (basico) $\xrightarrow{H_2O}$ Idrossido (base)

non Metallo $\xrightarrow{O_2}$ Anidride (Ossido acido) $\xrightarrow{H_2O}$ Acido (Ossiacido)

Dalla reazione di un composto della serie acida con un composto della serie basica si ottengono poi i **sali**

La nomenclatura tradizionale si basa sull'uso di prefissi e suffissi correlati allo stato di ossidazione degli atomi.

La nomenclatura IUPAC si basa invece per lo più sulla stechiometria della molecola ed ha l'obiettivo di rendere immediatamente evidenti il numero di atomi o gruppi chimici presenti in una

molecola, facendoli precedere da opportuni prefissi moltiplicativo (che coincidono ovviamente con il loro indice).
Nella tabella seguente sono riportati i **prefissi moltiplicativi**

1 mono	11 **un**deca	21 **hen**icosa	31 **hen**triaconta	50 pentaconta	600 esacta
2 di (bis)	12 **do**deca	22 **do**cosa	32 **do**triaconta	60 hexaconta	700 eptacta
3 tri (tris)	13 **tri**deca	23 **tri**cosa	33 **tri**triaconta	70 heptaconta	800 octacta
4 tetra (tetrakis)	14 **tetra**deca	24 **tetra**cosa	34 **tetra**triaconta	80 octaconta	900 nonacta
5 penta (pentakis)	15 **penta**deca	25 **penta**cosa	35 **penta**triaconta	90 nonaconta	1000 kilia
6 esa (esakis)	16 **esa**deca	26 **esa**cosa	36 **esa**triaconta	100 ecta	2000 dilia
7 epta (eptakis)	17 **epta**deca	27 **epta**cosa	37 **epta**triaconta	200 dicta	3000 trilia
8 octa (octakis)	18 **octa**deca	28 **octa**cosa	38 **octa**triaconta	300 tricta	4000 tetrilia
9 nona (nonakis)	19 **nona**deca	29 **nona**cosa	39 **nona**triaconta	400 tetracta	5000 pentilia
10 deca (decakis)	20 icosa	30 triaconta	40 tetraconta	500 pentacta	10000 miria

(octa=otta, epta=etta)

Nome di un elemento o sostanza elementare.
Nella nomenclatura sistematica (IUPAC) al nome dell'elemento si aggiunge l'appropriato prefisso numerico

	nome sistematico	*nome tradizionale*
H	monoidrogeno	idrogeno atomico
N	monoazoto	azoto atomico
N_2	diazoto	azoto
O	monoossigeno	ossigeno atomico
O_2	diossigeno	ossigeno
O_3	triossigeno	ozono
S_6	esazolfo	
Ar	argon	argon

Il prefisso *mono* si usa solo quando l'elemento non esiste nello stato monoatomico.

Regole per la costruzione dei composti binari
I composti binari sono formati da due soli elementi chimici.
Convenzionalmente si scrivono ponendo per primo l'elemento meno elettronegativo, seguito dall'elemento più elettronegativo.
Vi sono comunque eccezioni a tele regola di cui diremo
Il simbolo di ciascun elemento è seguito da un numero a pedice, detto **indice**, che indica quanti atomi di quell'elemento sono presenti nel composto.
Gli indici sono apposti in modo tale che, sommando i rispettivi nox, la molecola risulti neutra.
Per calcolare gli indici in modo semplice è sufficiente utilizzare il nox del primo elemento come indice del secondo e viceversa.

Ad esempio se vogliamo scivere la formula di un composto binario formato da un elemento A il cui numero di ossidazione sia +2 e da un composto B il cui numero di ossidazione sia -3, otterremo

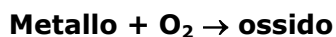
$$\overset{+2}{A} + \overset{-3}{B} = A_3B_2$$

Si noti che l'elemento con il numero di ossidazione negativo (il più elettronegativo) è stato scritto per secondo.
Tale metodo di costruzione dei composti binari garantisce la neutralità della molecola.
Infatti nella molecola sono presenti 3 atomi di A per un totale di 6 cariche positive e 2 atomi di B per un totale di 6 cariche negative.
Qualora dopo aver calcolato gli indici questi risultino divisibili per uno stesso numero, gli indici vanno semplificati, tranne alcuni casi particolari (vedi ad esempio alcuni perossidi).
Fanno eccezione alcuni composti, la cui formula è necessario conoscere, come ad esempio il perossido di idrogeno, H_2O_2, in cui gli indici non vanno semplificati.

A - Composti della serie basica (ossidi ed idrossidi)

A.1 Ossidi (ossidi basici)

Sono composti in cui un metallo si lega con l'ossigeno (nox -2).

$$\textbf{Metallo} + O_2 \rightarrow \textbf{ossido}$$

La formula generale di un ossido è $\mathbf{Me_2O_n}$ con n = nox del metallo (Me)

La *nomenclatura tradizionale degli ossidi* prevede:
Se il metallo presenta un unico stato di ossidazione il composto si chiamerà "Ossido di" seguito dal nome del metallo
Se il metallo presenta due stati di ossidazione forma con l'ossigeno due tipi di ossidi. Nel composto a nox maggiore il metallo prende la desinenza -**ico**, in quello a nox minore prende la desinenza -**oso**.

La *nomenclatura sistematica (IUPAC) degli ossidi* prevede:
la denominazione "ossido di" seguita dal nome del metallo, con l'utilizzo di opportuni prefissi moltiplicativi che precedono sia il termine "ossido" sia il nome del metallo. Nel caso il metallo presenti più di un numero di ossidazione è possibile far seguire al nome del metallo il suo stato di ossidazione in numero romano racchiuso tra parentesi tonde (notazione di Stock).
Il numero romano va letto come numero cardinale

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
MgO	ossido di magnesio	ossido di magnesio
Li_2O	Ossido di dilitio	ossido di litio
Al_2O_3	triossido di dialluminio	ossido di alluminio
PbO	Ossido di Piombo (II)	Ossido piomboso
PbO_2	diossido di Piombo (IV)	Ossido piombico

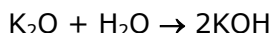
A.2 Idrossidi

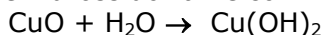
Gli idrossidi si formano sommando una o più molecole d'acqua ad un'ossido

$$\textbf{Ossido} + nH_2O \rightarrow \textbf{Idrossido}$$

Gli idrossidi hanno formula generale $\mathbf{Me(OH)_n}$ con n pari al numero di ossidazione del metallo (Me). In altre parole Per costruire un idrossido è sufficiente far seguire al metallo tanti gruppi ossidrili o idrossidi (OH) quanti ne richiede il suo numero di ossidazione.

Ad esempio dall'ossido di potassio si ottiene l'idrossido di potassio

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$

mentre dall'ossido rameico si ottiene l'idrossido rameico

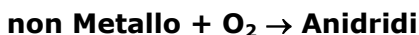
$$CuO + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2$$

Nella nomenclatura tradizionale il nome degli idrossidi si ottiene da quello dell'ossido corrispondente, sostituendo il termine "idrossido" al termine "ossido". Nella nomenclatura IUPAC il termine "idrossido" viene preceduto da opportuno prefisso moltiplicativo.

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
$Mg(OH)_2$	diidrossido di magnesio	idrossido di magnesio
LiOH	idrossido di litio	idrossido di litio
$Al(OH)_3$	triidrossido di alluminio	idrossido di alluminio
$Pb(OH)_2$	diidrossido di piombo (II)	idrossido piomboso
$Pb(OH)_4$	tetraidrossido di piombo (IV)	idrossido piombico

B - Composti della serie acida (anidridi ed ossiacidi).

B.1 Anidridi (ossidi acidi)

Sono composti in cui un non metallo si lega con l'ossigeno (nox -2).

non Metallo + $O_2 \rightarrow$ Anidridi

La formula generale di un'anidride è **nMe_2O_x** con x = nox del non metallo (nMe)

La *nomenclatura tradizionale degli anidridi* prevede:
Se il non metallo presenta un unico stato di ossidazione il composto si chiamerà "Anidride" seguito dal nome del non metallo con desinenza **-ica**
Se il non metallo presenta due stati di ossidazione forma con l'ossigeno due tipi di anidridi. Nel composto a nox maggiore il non metallo prende la desinenza -**ica**, in quello a nox minore prende la desinenza -**osa**.
Se il non metallo presenta quattro stati di ossidazione forma con l'ossigeno quattro tipi di anidridi

- Nel composto a nox maggiore il non metallo prende il prefisso **per-** e la desinenza **–ica**
- nel composto a nox minore prende il prefisso **ipo-** e la desinenza -**osa**.
- nei composti a nox intermedi si avranno le desinenze **–ica** (per il nox più elevato dei due) ed **-osa** (per il nox meno elevato dei due)

nox	prefisso	desinenza
+	**per-**	**-ica**
↓		**-ica**
		-osa
-	**ipo-**	**-osa**

La *nomenclatura sistematica (IUPAC) delle anidridi* prevede:
la denominazione "ossido di" seguita dal nome del non metallo, con l'utilizzo di opportuni prefissi moltiplicativi che precedono sia il termine "ossido" sia il nome del non metallo. Nel caso il non metallo presenti più di un numero di ossidazione è possibile far seguire al nome del non metallo il suo stato di ossidazione in numero romano racchiuso tra parentesi tonde (notazione di Stock). Il numero romano va letto come numero cardinale

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
CO_2	diossido di carbonio	anidride carbonica
SO_2	diossido di zolfo (IV)	anidride solforosa
SO_3	triossido di zolfo (VI)	anidride solforica
Cl_2O	ossido di dicloro (I)	Anidride ipoclorosa
Cl_2O_3	triossido di dicloro (III)	anidride clorosa
Cl_2O_5	pentossido di dicloro (V)	anidride clorica
Cl_2O_7	eptossido di dicloro (III)	anidride perclorica

B.2 Ossiacidi o ossoacidi

Gli ossoacidi si formano sommando una o più molecole d'acqua ad un'anidride

anidride + $nH_2O \rightarrow$ Ossoacido

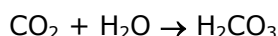
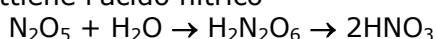
Nella nomenclatura tradizionale il nome degli acidi si ottiene da quello dell'anidride corrispondente, sostituendo il termine "acido" al termine "anidride". La nomenclatura tradizionale prevede inoltre particolari prefissi per indicare acidi con diversi gradi di idratazione (**metaacidi**, **ortoacidi**), acidi condensati (**diacidi triacidi …poliacidi**), acidi con gruppi perossidi (**perossiacidi**)

La nomenclatura IUPAC prevede per tutti gli acidi la desinenza **–ico** ed opportuni prefissi moltiplicativi per indicare il numero di atomi di ossigeno (**osso**), di eventuali altri gruppi e del non metallo. Per gli acidi condensati in cui un ossigeno fa da ponte tra due molecole acide l'atomo-ponte viene preceduto dalla lettera greca μ. Nel caso in cui il non metallo presenti più di un numero di ossidazione è possibile far seguire al nome del non metallo il suo stato di ossidazione in numero romano racchiuso tra parentesi tonde (notazione di Stock). Il numero romano va letto come numero cardinale.
In alternativa l'acido può essere visto come un sale di idrogeno. In questo caso prenderà la desinenza **–ato** e verrà specificato il numero di atomi di idrogeno tramite opportuno prefisso moltiplicativo

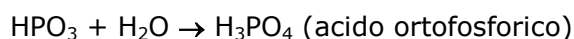
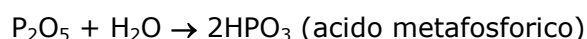
Per costruire un acido è sufficiente sommare all'anidride 2 atomi di idrogeno e 1 di ossigeno per ogni molecola d'acqua che viene aggiunta.
Ad esempio dall'anidride carbonica si ottiene l'acido carbonico

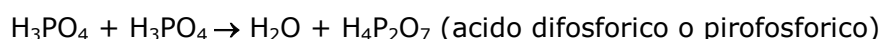
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

mentre dall'anidride nitrica si ottiene l'acido nitrico

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow H_2N_2O_6 \rightarrow 2HNO_3$$

Alcuni acidi si presentano in diversi gradi di idratazione. Ad esempio, sommando un'altra molecola d'acqua all'acido fosforico si ottiene l'acido ortofosforico. La forma meno idratata prende il nome di acido metafosforico

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3 \text{ (acido metafosforico)}$$

$$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 \text{ (acido ortofosforico)}$$

Alcuni acidi, come l'acido fosforico, possono dare reazioni di condensazione con perdita di molecole d'acqua

$$H_3PO_4 + H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7 \text{ (acido difosforico o pirofosforico)}$$

Esistono infine i cosiddetti perossiacidi, come l'acido perossifosforico (perfosforico) H_3PO_5 che contengono un gruppo perossido (-O-O-)

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
H_2CO_3	acido triossocarbonico triossocarbonato di diidrogeno	acido carbonico
H_2SO_3	acido triossosolforico (IV) triossosolfato (IV) di diidrogeno	acido solforoso
H_2SO_4	acido tetraossosolforico (VI) tetraossosolfato (VI) di diidrogeno	acido solforico
HClO	acido monossoclorico (I) monossoclorato (I) di idrogeno	acido ipocloroso
$HClO_2$	acido diossoclorico (III) diossoclorato (III) di idrogeno	acido cloroso
$HClO_3$	acido triossoclorico (V) triossoclorato (V) di idrogeno	acido clorico
$HClO_4$	acido tetraossoclorico (III) tetraossoclorato (III) di idrogeno	acido perclorico

HPO_3	acido triossofosforico (V) triossofosfato (V) di idrogeno	acido metafosforico
H_3PO_4	acido tetraossofosforico (V) tetraossofosfato (V) di triidrogeno	acido ortofosforico
$H_4P_2O_7$	acido μ-osso esaossodifosforico (V) μ-osso esaossodifosfato (V) di tetraidrogeno	acido pirofosforico
H_3PO_5	acido perossotriossofosforico (V) perossotriossofosfato (V) di triidrogeno	acido perossifosforico
$H_4P_2O_8$	acido μ-perosso esaossodifosforico (V) μ-perosso esaossodifosfato (V) di tetraidrogeno	acido diperossifosforico

ossoacidi sostituiti
Gli acidi ottenuti formalmente per sostituzione di tutti o parte degli atomi di ossigeno con altri gruppi mantengono la stessa nomenclatura dell'acido di partenza. I nuovi gruppi introdotti vanno ovviamente citati (gli atomi di zolfo che sostituiscono l'ossigeno vengono indicati con il prefisso "tio").

$H_2S_2O_3$	triossotiosolfato (VI) di idrogeno
H_2CS_3	tritiocarbonato di diidrogeno
$H[PF_6]$	esafluorofosfato (V) di idrogeno
$H_2[PtCl_4]$	tetracloroplatinato (II) di idrogeno
$H_4[Fe(CN)_6]$	esacianoferrato (II) di tetraidrogeno

Anche gli acidi ottenuti formalmente per sostituzione di gruppi idrossidi con altri gruppi mantengono la stessa nomenclatura dell'acido di partenza

HSO_3Cl	clorotriossosolfato di idrogeno
HSO_3NH_2	amidetriossosolfato di idrogeno

C - I Sali degli ossoacidi

I Sali degli ossoacidi derivano formalmente dalla sostituzione di uno o più ioni H^+ degli ossoacidi con cationi. Si possono formare sia utilizzando un anione proveniente da un acido completamente dissociato, ed in tal caso sono detti **Sali neutri**, sia da un acido parzialmente dissociato. In tal caso l'anione possiede ancora atomi di idrogeno nella sua molecola e il sale che si forma è detto **sale acido**. (monoacido se conserva un idrogeno, biacido se ne conserva due etc)

Ad esempio l'acido ortofosforico può formare tre tipi di Sali utilizzando gli anioni provenienti dalle tre dissociazioni successive

$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	anione biacido
$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	anione monoacido
$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	anione neutro

<u>Nella nomenclatura tradizionale</u> i nomi dei Sali si formano da quelli degli acidi corrispondenti cambiando le desinenze secondo lo schema seguente

–oso → **–ito**
–ico → **–ato**

ed eventualmente usando i termini "monoacido" "biacido" etc per i Sali acidi

La nomenclatura IUPAC prevede per tutti i Sali la desinenza **–ato** ed opportuni prefissi moltiplicativi per indicare il numero di atomi di ossigeno (**osso**) e di eventuali altri gruppi. Se è necessario un prefisso moltiplicativo per un costituente che a sua volta inizia con un prefisso moltiplicativo, il costituente va messo fra parentesi ed il prefisso utilizzato è quello indicato, fra parentesi, nella Tabella dei prefissi moltiplicativi (bis, tris, tetrakis….)

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
$CaSO_3$	triossosolfato (IV) di calcio	solfito di calcio
$CuSO_4$	tetraossosolfato (VI) di rame (II)	solfato rameico
Na_2SO_4	tetraossosolfato (VI) di sodio	solfato di sodio
$Fe(NO_2)_2$	bis(diossonitrato) (III) di Ferro (II)	nitrito ferroso
$NaNO_3$	triossonitrato (V) di sodio	nitrato di sodio
Na_3PO_4	tetraossofosfato (V) di trisodio	ortofosfato di sodio
$NaHSO_3$	idrogeno triossosolfato (IV) di sodio	solfito monoacido di sodio (bisolfito di sodio)
CuH_2PO_4	diidrogeno tetraossofosfato (V) di rame (I)	fosfato biacido rameoso
$NaHCO_3$	idrogeno triossocarbonato (IV) di sodio	carbonato monoacido di sodio (bicarbonato di sodio)
$Pb(ClO)_4$	tetrakis(monossoclorato) (I) di Piombo (IV)	ipoclorito piombino
$Fe(OH)ClO$	ossoclorato (I) di idrossiferro (II)	ipoclorito monobasico ferroso
$Fe(MnO_4)_3$	tris(tetraossomanganato) (VII) di ferro (III)	permanganato ferrico

D – Composti binari dell'idrogeno (idracidi ed idruri)

D.1 Idruri

Gli Idruri sono i composti che l'idrogeno forma con elementi meno elettronegativi, in cui presenta pertanto nox -1 (ione idruro H^-) e quindi nella formula va scritto per secondo.

Gli idruri hanno formula generale $\mathbf{XH_n}$ con n = nox dell'elemento X

<u>La nomenclatura tradizionale e IUPAC coincidono per gli idruri</u>. Il loro nome è formato dal termine "**idruro di**" seguito dal nome dell'elemento. La nomenclatura IUPAC prevede naturalmente l'uso di opportuni prefissi moltiplicativi

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
KH	idruro di potassio	idruro di potassio
MgH_2	diidruro di magnesio	idruro di magnesio
BH_3	triidruro di boro	idruro di boro
NH_3	triidruro di azoto*	ammoniaca*
PH_3	triidruro di fosforo	fosfina
AsH_3	triidruro di arsenico	arsina
SbH_3	triidruro di antimonio	stibina

In realtà l'azoto è più elettronegativo dell'idrogeno ed il composto andrebbe scritto H_3N (nitruro di idrogeno), ma l'ammoniaca presenta comunque carattere basico e si conviene dunque di non scrivere gli idrogeni per primi, come avviene per gli idracidi

Una nomenclatura alternativa per gli idruri, utilizzata soprattutto quando questi si comportano come gruppi sostituenti in molecole organiche, prevede la desinenza –**ano** (in analogia con il metano CH_4).

BH_3	borano
SiH_4	silano
GeH_4	germano
SnH_4	stannano
PbH_4	piombano
NH_3	azano (ammoniaca)

PH_3	fosfano (fosfina)
AsH_3	arsano (arsina)
SbH_3	stibano (stibina)
BiH_3	bismutano
OH_2	ossidano (acqua)
SH_2	solfano (solfuro di idrogeno)
SeH_2	selano
TeH_2	tellano
PoH_2	pollano

In assenza di indicazioni l'elemento esibisce il suo numero standard di legami. Nel caso di un numero diverso di legami, questo numero deve essere indicato ad esponente della lettera lambda, la quale precederà il nome dell'idruro, separata da un trattino

PH_5	λ^5-fosfano
SH_6	λ^6-solfano

D.2 Idracidi

Gli idracidi sono i composti che l'idrogeno forma con elementi più elettronegativi, in cui presenta pertanto nox +1 (H^+ presenta carattere acido) e quindi nella formula va scritto per primo. I principali idracidi si formano dall'unione dell'idrogeno con i non metalli del VII gruppo A (alogeni) e con i non metalli del VI gruppo A.

Gli idracidi hanno formula generale $\mathbf{H_nX}$ con n = nox dell'elemento X

Nella nomenclatura tradizionale Il nome degli idracidi si forma facendo seguire al termine "**acido**" il nome del non metallo seguito dalla desinenza **-idrico**.
Nella nomenclatura IUPAC l'idracido è trattato come un composto binario privo di ossigeno. L'elemento più elettronegativo prende la desinenza **–uro**, seguito dalla termine "di idrogeno" (eventualmente con gli opportuni prefissi moltiplicativi

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
HF	fluoruro di idrogeno	acido fluoridrico
HCl	cloruro di idrogeno	acido cloridrico
HBr	bromuro di idrogeno	acido bromidrico
HI	ioduro di idrogeno	acido Iodidrico
H_2S	solfuro di diidrogeno	acido solfidrico
H_2Se	seleniuro di diidrogeno	acido selenidrico
H_2Te	tellururo di diidrogeno	acido telluridrico

Altri idracidi sono

HCN	H–C≡N	cianuro di idrogeno	acido cianidrico
HN_3	H–N=N≡N	azoturo di idrogeno	acido azotidrico

E - Composti binari senza ossigeno

I composti binari prendono il nome dall'elemento più elettronegativo il quale prende la desinenza **–uro**. La tabella seguente riporta i principali anioni monoatomici ed omopoliatomici che compaiono in seconda posizione nei composti binari senza ossigeno

H^-	idruro
F^-	fluoruro
Cl^-	cloruro
Br^-	bromuro
I^-	ioduro
At^-	astaturo

S^{2-}	solfuro
Se^{2-}	selenuro
Te^{2-}	tellururo
N^{3-}	nitruro
P^{3-}	fosfuro
As^{3-}	arsenuro
Sb^{3-}	antimonuro
C^{4-}	carburo
Si^{4-}	siliciuro
B^{3-}	boruro
Al^{3-}	alluminuro
Na^{-}	natruro
Au^{-}	aururo
K^{-}	caluro
O_3^{-}	ozonuro
N_3^{-}	azoturo
C_2^{2-}	acetiluro
S_2^{2-}	disolfuro

Fanno eccezione, come abbiamo detto, gli anioni dell'ossigeno

O^{2-}	ossido
O_2^{-}	superossido
O_2^{2-}	perossido

	Nome sistematico	*Nome tradizionale*
SiC	Carburo di silicio	Carburo di silicio
SbAs	Arsenuro di antimonio (III)	Arsenuro antimonioso
Si_3N_4	Tetranitruro di trisilicio	nitruro di silicio
AsH_3	Triidruro di arsenico (III)	idruro arsenioso
OF_2	difluoruro di ossigeno	fluoruro di osssigeno
ICl	Cloruro di iodio	cloruro di iodio
$SnCl_2$	dicloruro di stagno (II)	Cloruro stannoso
$SnCl_4$	tetracloruro di stagno (IV)	Cloruro stannico
$FeCl_2$	dicloruro di ferro (II)	Cloruro ferroso
$FeCl_3$	tricloruro di ferro (III)	Cloruro ferrico
AlN	Nitruro di alluminio	Nitruro di alluminio
CdSe	Selenuro di cadmio	Selenuro di cadmio

F – cationi poliatomici ottenuti per addizione di H+

I cationi poliatomici ottenuti per addizione di ioni H^+ prendono la desinenza **–onio**

H_3O^+	ossonio
NH_4^+	ammonio
PH_4^+	fosfonio
AsH_4^+	arsonio
SbH_4^+	stibonio
H_3S^+	solfonio
H_3Se^+	selenonio
H_2F^+	fluoronio
H_2Cl^+	cloronio
H_2Br^+	bromonio
H_2I^+	iodonio

Nomenclatura complessi

I metalli di transizione, che allo stato elementare possiedono livelli **d** o **f** parzialmente occupati, formano una vasta classe di composti, detti **complessi** o **composti di coordinazione**. in cui il metallo centrale M (allo stato neutro o ionizzato) forma legami covalenti dativi (o di coordinazione) con una serie di atomi o gruppi chimici, detti **leganti** (o **ligandi**, italianizzando il termine inglese 'ligands'), neutri o di carica opposta rispetto all'atomo centrale. Il metallo centrale agisce come **acido di Lewis** (accettore di elettroni, elettrofilo) nei confronti dei leganti che si comportano come **basi di Lewis** (donatori di doppietti elettronici, nucleofili).

Un complesso può risultare neutro od elettricamente carico (**ione complesso**); ovviamente la sua **carica** sarà data dalla somma delle cariche del metallo centrale e dei leganti. La formula di un complesso viene racchiusa tra parentesi quadre, scrivendo prima il metallo centrale e poi i leganti. Negli esempi seguenti indichiamo con **M** il metallo centrale e con **L** i leganti

catione complesso	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	(M = Co^{3+}, L = 6 NH_3)
anione complesso	$[PtCl_6]^{2-}$	(M = Pt^{4+}, L = 6 Cl^-)
complesso neutro	$[Fe_3\ (CO)_{12}]$	(M = 3 Fe, L = 12 CO)
complesso neutro	$[Cr(H_2O)_3Cl_3]$	(M = Cr^{3+}, L = 3 H_2O, L = 3 Cl^-)

Nel nome del complesso vengono invece indicati per prima i leganti e per ultimo il metallo (atomo centrale), secondo le seguenti regole.

- Il nome del metallo rimane invariato se il complesso è neutro o è uno ione positivo. Il nome del metallo acquista la desinenza **–ato** se il complesso è uno ione negativo
- Se il metallo centrale ha più di un numero di ossidazione questo viene messo alla fine tra parentesi in numeri romani (**convenzione di Stock**). In alternativa è possibile mettere la carica netta, positiva o negativa, dello ione complesso in numeri arabi (**convenzione di Ewens-Bassett** → sconsigliata da IUPAC)
- I nomi dei leganti vengono sistemati in ordine alfabetico (riferito al nome del legante, non all'eventuale prefisso), ciascuno preceduto da un prefisso (di-, tri-, tetra- etc) che ne indica il numero. Se il legante contiene già nel suo nome un prefisso numerico o presenta un nome più lungo di 5-6 lettere, allora il suo nome, posto tra parentesi, verrà preceduto dai prefissi bis-, tris-, tetrakis- etc

  $[NiCl_4]^{2-}$ tetracloronichelato(II)
  $[Ni(PPh_3)_4]$ tetrakis(trifenilfosfina)nichel(0)
  $[Co(en)_3]^{3+}$ tris(etilendiammina)cobalto(III)

- I **leganti neutri** mantengono lo stesso nome delle rispettive molecole con le seguenti 4 eccezioni: H_2O (acquo) NH_3 (ammino) CO (carbonil) NO (nitrosil).
- I **legati anionici** in *–ato –ito* ed in *–ile* mantengono la desinenza; quelli in *–uro* cambiano la desinenza in –o;

Leganti anionici		**Leganti neutri**	
F^-	Fluoro	H_2O	Acquo
Cl^-	Cloro	NH_3	Ammino
Br^-	Bromo	CO	Carbonil
I^-	Iodo	NO	Nitrosil
H^-	Idrogeno (Idruro)	N_2	diazoto
$:CN^-$	Ciano	O_2	diossigeno
OH^-	Idrosso	en	etilendiamina
CO_3^{2-}	Carbonato	dien	dietilentriamina
$C_2O_4^{2-}$ (Ox)	Ossalato	trien	trietilentetraamina
$:SCN^-$	Tiocianato	py	piridina
$:NCS^-$	Isotiocianato	bpy (bipy)	bipiridina

O^{2-}	Osso (Oxo)	terpy	terpiridina
O_2^{2-}	Perosso	PH_3	fosfina
O_2^-	Superosso	PPh_3	trifenilfosfina
$EDTA^{4-}$	*etilendiamminotetraacetato*	PMe_3	trimetilfosfina
$acac^-$	*acetilacetonato*	PEt_3	trietilfosfina
CH_3^- (Me)	metil	PF_3	trifluorofosfina
$CH_3CH_2^-$ (Et)	etil	NH_2Me	metilamina
NO_2^-	nitrito	difos	difosfano
SO_3^{2-}	solfito	diars	diarsano
Ph^-	fenil	glime	glicodimetiletere
CH_3COO^- ($MeCOO^-$)	acetato (etanoato)	$\{OC(NH_2)_2\}$	urea
gly^-	glicinato	C_2H_4	etene
sal^-	salicilato	CH_3CN	acetonitrile
$C_5H_5^-$	ciclopentadienil		
N_3^-	azido (azoturo)		
N^{3-}	nitruro		

NH_3 = ammino NH_2 = amina (o ammina)

I complessi in cui il metallo centrale lega un solo tipo di leganti sono detti **omolettici** (ad esempio esaamminocobalto(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$), quelli in cui il metallo si lega a gruppi diversi (ad esempio tetraamminodiclorocobalto(III) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$) sono detti **eterolettici**.

I leganti vengono classificati in relazione al numero di doppietti elettronici (e quindi di legami) che possono utilizzare per legarsi all'atomo centrale. Se un legante forma un solo legame con l'atomo centrale il legante si dice *monodentato (*CO, NH_3, CN^-, OH^-, H_2O etc), se ne forma due si dice *bidentato (dien, en, acac…)* e così via. I leganti **polidentati** si definiscono **agenti chelanti** ed i complessi che presentano leganti polidentati si definiscono anche **composti chelati**.
Un complesso chelato risulta più stabile di un analogo complesso contenente solo leganti monodentati. Tale aumento di stabilità è noto come **effetto chelato**.